

In-situ Detektion von Phasenübergängen in Hochtemperaturschmelzlösungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

vorgelegt von

Andreas-Gabriel Florian Schneider

Augsburg, Dezember 2020



Erstgutachter:

Dr. Anton Jesche

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Henning Höppe

Tag der mündlichen Prüfung:

02.07.2021

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Grundlagen	9
2.1. Phasenumwandlungen in Schmelzlösungen	9
2.1.1. Binäre Phasendiagramme	9
2.1.2. Hebelgesetze	12
2.1.3. Charakteristische Punkte in Phasendiagrammen	13
2.1.4. Reaktionskinetik und Statistik	16
2.1.5. Unterkühlung	20
2.1.6. Schmelzflusssynthese	22
2.1.7. Keimauslese	23
2.2. Thermische Analyse	24
2.3. Quantenoszillationen	26
2.3.1. Phänomenologische Betrachtung	27
2.3.2. Effektive Masse und Dingle-Temperatur	29
3. Charakterisierungsmethoden	33
3.1. DTA - Referenzmessungen	33
3.2. Röntgenpulverdiffraktometrie	33
3.3. Laue - Einkristallorientierung	34
3.4. ICP-OES - Chemische Analyse	35
3.5. Magnetisierung	36
4. Aufbau und Merkmale der Apparaturen	38
4.1. Lock-In-Verstärker	38
4.2. Modell I	39
4.2.1. Gesamtaufbau	39
4.2.2. Messaufbau	40
4.2.3. Heizung	42
4.3. Modell II	43
4.3.1. Gesamtaufbau	43
4.3.2. Messaufbau	45
4.3.3. Heizung	46
4.4. Einzelkomponenten	47
4.4.1. Erweiterte Bodenkontaktierung der Tiegel	47

4.4.2.	Elektrische Kontakte	49
4.4.3.	Drahtsorten	50
4.5.	Sensitivität	52
4.5.1.	Einfluss der Drahtstärke	52
4.5.2.	Minimaldetektion und Positionsabhängigkeit	54
4.5.3.	Einfache gegen erweiterte Bodenkontaktierung	55
5.	Testlegierungen	59
5.1.	Binäre Testlegierungen bis 1000°C	60
5.1.1.	Unterkühlungsverhalten	62
5.1.2.	Eigenschaften der Anomalien	73
5.2.	Binäre Testlegierungen über 1000°C	87
5.2.1.	Unterkühlungsverhalten	89
5.2.2.	Eigenschaften der Anomalien	97
5.2.3.	Überarbeitung des TiGe-Phasendiagramms	104
5.3.	Signalvergleich mit dem DTA-System	105
6.	PdBi - Anwendung und Ergebnisse	108
6.1.	α -PdBi	108
6.2.	Das PdB _i -System	110
6.3.	Schmelzflusssynthesen unter 50 at.-%	112
6.3.1.	Detektion der Phasenübergänge	114
6.3.2.	Plateauversuche	119
6.3.3.	Züchtung	125
6.4.	Schmelzflusssynthesen über 50 at.-%	134
6.4.1.	Detektion der Phasenübergänge	135
6.4.2.	Plateauversuche	142
6.4.3.	Züchtung	146
6.5.	Kristalle im Vergleich	150
6.5.1.	Schmelzflusssynthesen unter 50 at.-%	150
6.5.2.	Schmelzflusssynthesen über 50 at.-%	153
6.5.3.	Laue-Orientierung an ASC_119_a	158
6.6.	Quantenoszillationen in α -PdBi	159
6.6.1.	Richtungsabhängige Messungen	159
6.6.2.	Einfluss thermischer Behandlung	175
6.6.3.	Bridgman	179

6.6.4. Proben aus Pd-reicher Schmelzlösung	181
6.7. Stöchiometrie und Reinheit	183
6.8. Ausheilung bei Raumtemperatur	187
7. Zusammenfassung	192
8. Ausblick	194
9. Danksagungen	195
A. Anhang	196
A.1. Temperaturumrechnung	196
A.2. Abzug des Untergrunds - Modell I	198
A.3. Abzug des Untergrunds - Modell II	198
A.4. Magnetisierungsmessungen aller Temperaturen	200
A.5. Gestaffelte Fourieranalysen	204
A.6. Graphen und Daten zu effektiven Massen	210
A.7. Dingle-Auftragungen	214
A.8. Weitere Magnetisierungsmessungen an α -PdBi	218
A.9. Demagnetisierungsfaktor	221

1. Einleitung

Natürlich vorkommende Einkristalle wie der Diamant sowie viele andere (Halb-) Edelsteine sind seit dem Altertum bekannt [1, 2], wo sie bereits Verwendung als Schmucksteine und wertvolles Zahlungsmittel fanden. Ihre äußerlichen Charakteristika wie Symmetrie, Farbe und Glanz, einerseits der Grund ihrer Begehrtheit, waren dagegen andererseits weitestgehend nicht erklärbar, die chemische Zusammensetzung unbekannt.

Ebenso lässt sich die Nutzung der sog. „sieben Metalle der Antike“ [3] viele Jahrtausende v. Chr. nachweisen, wie auch damit hergestellte Legierungen, allen voran die Bronze als Namensgeber einer ganzen Epoche. Die Entwicklung der Metallverhüttung, um Metalle wie Zinn und Eisen nutzbar zu machen, welche in freier Natur nicht in gediegener Form auftreten, gehört damit zweifelsohne zu den größten Errungenschaften der frühen Menschheitsgeschichte. Doch auch in diesem Fall war die Bronze mit ihrer überlegenen Härte im Vergleich zu ihren Hauptkomponenten Kupfer und Zinn und die dem wiederum überlegene Härte des Eisens zwar bekannt, nicht jedoch erklärt oder verstanden.

Erst durch die Wegbereiter der modernen Wissenschaften im 17. und 18. Jahrhundert, bspw. Johannes Kepler, welcher 1611 die Symmetrie von Schneeflocken auf die regelmäßige Anordnung von Wassermolekülen zurückführte, welche er noch als „globuli“, d.h. als Kügelchen betrachtete [4], kamen erste mit dem heutigen Wissen vergleichbare Theorien auf. Weitere berühmte Namen wie Robert Boyle, welcher den Aufbau der Materie aus kleinsten Einheiten in Anlehnung an Demokrit postulierte, über Lavoisier und das Gesetz der Massenerhaltung chemischer Reaktionen bis hin zu Daltons Atomtheorie [5] ebneten den Weg für ein besseres Verständnis von Festkörpern im Laufe des 19. und 20. Jahrhunderts. Die endgültige Neudefinition des Begriffs „Element“ und die damit verbundene Entdeckung von immer mehr Elementen bis hin zur systematischen Tabellierung der bis zu diesem Zeitpunkt Bekannten durch Mendelejew und Meyer [6, 7] trugen hierzu ebenfalls maßgeblich bei, sowie die Einteilung kristalliner Festkörper anhand ihrer Symmetrie durch Auguste Bravais [8] ¹. Entdeckungen wie jene der Röntgenstrahlung im Jahr 1895 [10] und die damit entwickelten Analysemethoden lieferten dabei den noch notwendigen Baustein zur Materialanalyse auf atomarem Niveau, um die Struktur von teilweise seit Jahrtausenden bekannten wie auch neuartigen kristallinen Materialien, seien es Metalle,

¹Die darin nicht enthaltenen Quasi-Kristalle entdeckt durch Dan Shechtman [9] sind hierbei nicht mit einbezogen

Keramiken oder Mineralien, zu verstehen und zu charakterisieren.

Die zunehmende Vervollständigung des noch lückenhaften Periodensystems mit Rhenium als zuletzt isoliertem stabilen Element im Jahr 1925 [11] eröffnete zudem das Feld der intermetallischen Phasen². Von diesen rein aus zwei oder mehr Metallen bestehenden Verbindungen sind bis zum heutigen Tag allein auf dem Gebiet der Binären mehrere tausend bekannt. Schon das System von Kupfer und Zinn weist deren 7 auf [12]. Diese zeichnen sich teilweise durch völlig andere physikalische Eigenschaften verglichen mit den Reinelementen aus, weshalb sich deren Synthese und Analyse bis heute zu einem wichtigen Zweig von Experimentalphysik, Chemie und Materialwissenschaft etabliert hat.

Parallel zu all diesen Entwicklungen wurden neue Prozesse zur Einkristallsynthese von vormals nur natürlich vorkommenden, wie auch in freier Natur überhaupt nicht vorkommenden kristallinen Materialien entwickelt, so z.B. der Verneuil-Prozess im Jahr 1902, mit welchem erstmals künstliche Rubine hergestellt werden konnten [13]. Dem folgten Prozesse wie das Czochralski-Verfahren, das Bridgman- und das davon abgeleitete Stockbarger- [14] bzw. Bridgman-Stockbarger-Verfahren [13] sowie viele weitere Methoden, welche auch zur Herstellung intermetallischer Phasen in einkristalliner Form verwendet wurden und werden. Die Untersuchung eines Einkristalls bietet dabei im Vergleich zu polykristalliner Form oder Pulverform die Möglichkeit der Messung anisotroper Eigenschaften wie der Wärmeleitfähigkeit, des elektrischen Widerstands und des Magnetismus.

Heute reicht die Herstellung hochwertiger Einkristalle von makroskopischen Silizium-Einkristallen mit bis zu 415 kg Gewicht [15] für die Photovoltaik- und Transistorindustrie über $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -Kristalle mehrerer Kilogramm für Szintillationsdetektoren [16], beide unter Nutzung der Czochralski-Methode, bis hin zu mikroskopischen Proben weniger Milligramm, so bspw. für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ unter Nutzung einer Gasphasentransportreaktion [17].

Eine weitere der vielen Methoden zur Herstellung von Einkristallen stellt die Schmelzflusssynthese oder auch Flusszüchtung dar. Hierbei wird das zu züchtende Material in einem geeigneten Flussmittel unter Heizen gelöst und die gesamte Lösung anschließend kontrolliert abgekühlt, wobei die temperaturabhängige Löslichkeit der jeweiligen Komponente innerhalb des Schmelzflusses genutzt wird. Bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur fällt das gelöste Material aus, wobei die Kühlrate

²80% aller Elemente des Periodensystems fallen unter Normalbedingungen unter die Kategorie der Metalle

den Hauptparameter ausmacht, um das Kristallisationsverhalten zu beeinflussen. Voraussetzung ist hierfür eine zumindest grobe Kenntnis des relevanten Temperaturbereichs der zu züchtenden Phase, dessen Veränderung bei stärkerer oder schwächerer Verdünnung, sowie des Schmelzpunkts des Flusses. Im Fall binärer Systeme werden diese Eckdaten aus zumeist vorhandenen Phasendiagrammen bezogen. Bei Züchtungen aus ternären oder mehrkomponentigen Schmelzlösungen stehen derartige Phasendiagramme nur noch teilweise, wenn überhaupt zur Verfügung. Die nötigen Informationen liefern in diesem Fall thermodynamische Methoden, zum Beispiel die „Differentielle Thermoanalyse“ (DTA). Diese werden der eigentlichen Züchtung voraus geschaltet und deren Ergebnisse auf den tatsächlichen Prozess übertragen.

Die eigentliche Züchtung und die Analyse der Phasenübergänge sind somit nahezu völlig voneinander getrennt, die Übertragung der Analyseergebnisse teilweise deutlich fehlerbehaftet. So ist die Probe, welche analysiert wird, nicht identisch zur Probe, in welcher letztendlich die Synthese durchgeführt wird. Des Weiteren sind auch Analyse- und Synthesenaufbau nicht identisch, was andere Temperaturgradienten, andere mögliche Heiz- und Kühlraten wie auch Reaktionszeiten auf Temperaturveränderungen nach sich zieht. Insbesondere jedoch ist die Genauigkeit und Verlässlichkeit des Absolutwerts der Proben temperatur nicht vergleichbar. Während die Analyse von Phasenübergängen darauf fußt, die Proben temperatur genau zu bestimmen, ist dies für die Synthese kaum möglich. Ein Beispiel sind herkömmliche Muffelöfen, welche zumeist nur ein Thermo element besitzen, dessen Messspitze nicht an der Probe positioniert ist. Die angezeigte Temperatur, insbesondere während der Heiz- und Kühlprozesse entspricht damit nicht der eigentlichen Proben temperatur. Eine Beobachtung des genauen Einsetzens und Endens von Schmelz- und Erstarrungsprozessen ist damit ausgeschlossen und die Anwendung etwaiger Vorversuche oder Literaturwerte nur äußerst ungenau. Eine grobe Abschätzung des relevanten Temperaturbereichs ist daher oftmals die einzige Möglichkeit.

Im Normalfall wird hierfür die Schmelzlösung komplett aufgeschmolzen, homogenisiert und anschließend möglichst langsam (z.B. $2^{\circ}\text{C}/\text{Std}$) über den relevanten Temperaturbereich abgekühlt, was oftmals bereits $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$ oberhalb der nominell erwarteten Temperatur beginnt. Dies lässt einen großen Teil des Zeit- und Energieaufwands ungenutzt, eine Problematik, die durch das Auftreten von Unterkühlung noch massiv verschärft wird. Noch geringere Kühlraten gerade im Bereich vor und während des Beginns der Kristallisation sind aufgrund des immer größeren Zeitaufwandes jedoch nicht praktikabel.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde diese Problematik aufgegriffen. Schritt für Schritt werden Entwicklung und Testbetrieb eines Systems geschildert, welches sowohl die Detektion von Phasenübergängen, wie auch die Züchtung der gewünschten Phase in ein- und derselben Schmelzlösung erlaubt. Ziel ist es somit, die Trennung von Analyse und Synthese aufzuheben und alle Prozesse im gleichen Versuchsaufbau an ein und derselben Probe durchzuführen. Somit sollen die Ergebnisse der Analyse besser nutzbar für die folgende Synthese gemacht werden. Des Weiteren wird eine Beobachtung der Schmelzlösung während der Synthese ermöglicht. Somit kann zum einen ein direkter Vergleich zwischen dem Verhalten während der Analyse (im Allgemeinen mit hohen Heiz- und Kühlraten verbunden) und während der Synthese (im allgemeinen mit geringen Heiz- und Kühlraten verbunden) gezogen werden. Zum anderen ist ein Vergleich der Synthese mit dem tatsächlichen Resultat, d.h. mit Anzahl, Habitus, Größe und Qualität der hergestellten Kristalle möglich. Grundlegend ist hierbei, dass die angezeigte Temperatur der Probenkammer nicht mehr als alleiniges Maß für den Zustand der Probe herangezogen wird, sondern zusätzlich die direkte Beobachtung von Phasenübergängen oder deren Ausbleiben innerhalb der Schmelzlösung, hervorgerufen durch die Aufnahme oder Abgabe latenter Wärme. Dies wird über eine Kontaktierung des Schmelztiegels mit einem Widerstandsdraht und die hochpräzise Messung der Spannung an diesem Widerstand durch einen Lock-In Verstärker ermöglicht. Dabei können Schmelz- und Erstarrungsanomalien innerhalb des Spannungssignals von $< 10^{-4}$ des Absolutwerts detektiert werden. Gleichzeitig wird durch die Positionierung des Tiegels auf einem Thermoelement auch die Zuverlässigkeit der Absoluttemperatur und resultierend die Kontrolle der exakten Proben temperatur verbessert. Dies wird im Laufe der Arbeit in mehreren Schritten genutzt, um den Gesamtprozess der Züchtung und die resultierenden Proben zu optimieren. Hierfür wird im ersten Schritt vorab einer jeden Züchtung die jeweilige Schmelzlösung individuell auf die genauen Temperaturen der auftretenden Phasenübergänge untersucht. Hierdurch wird das nötige Temperaturfenster der Züchtung eingeschränkt. Des Weiteren können minimale Unterschiede der Einwaage in nominell identischen Proben identifiziert und miteinbezogen werden. Im zweiten Schritt wird über die präzise Steuerung der Heizung die Temperaturgrenze von völliger zu teilweiser Lösung der gewünschten Phase (Liquidustemperatur) ermittelt. Im dritten und letzten Schritt werden die gesammelten Informationen zur Keimauslese und Unterdrückung von Unterkühlung in Form genauer Temperaturos zillationen genutzt, welche ein deutlich kontrollierteres Wachstum der gewünschten Phase nach

sich ziehen.

Die hierfür ausgewählte Testphase ist die binäre intermetallische Verbindung β -PdBi³, die sowohl aus Pd-arter, wie -reicher Schmelzlösung hergestellt werden kann. Die Versuche umfassen hierbei Züchtungen aus beiden Bereichen, sowohl mit der oben beschriebenen Methode, wie auch über die herkömmliche lineare Methode. Verglichen werden die resultierenden Kristalle sowohl untereinander, wie auch mit jenen einer weiteren Arbeitsgruppe, welche über das Bridgman-Verfahren hergestellt wurden. Der Vergleich umfasst sowohl Form und Habitus wie auch physikalische Eigenschaften, vornehmlich die Qualität auftretender de Haas-van Alphen Oszillationen.

³Diese wandelt sich unterhalb von 210°C in α -PdBi um [72]. Die Messungen bezüglich der Kristallqualität sind daher genau genommen an α -PdBi durchgeführt

2. Grundlagen

2.1. Phasenumwandlungen in Schmelzlösungen

2.1.1. Binäre Phasendiagramme

Binäre Phasendiagramme enthalten Informationen über das Mischungsverhalten zweier Elemente in Abhängigkeit des Verhältnisses beider Elemente zueinander (Abszisse) und der Temperatur (Ordinate). Sie bieten die Möglichkeit, das Verhalten einer binären Mischung zweier Elemente bekannter Zusammensetzung im Heiz- wie Kühlprozess teilweise vorherzusagen. Diese werden im Allgemeinen über thermische Analyse, insbesondere DTA-Versuche (s. Kap. 2.2), aufgestellt, wobei die Elemente in unterschiedlichen Verhältnissen eingewogen, homogenisiert und anschließend im Aufheizen soweit möglich sämtliche Phasenübergänge detektiert werden. Die Temperaturen dieser Phasenübergänge werden dann bei der entsprechenden Konzentration aufgetragen und ergeben Schrittweise das Phasendiagramm. Dabei sind Dampfdrücke, Reaktivitäten, hohe Schmelzpunkte, Giftigkeit und nicht zuletzt Seltenheit und Preis von Elementen natürlich limitierende Faktoren. Insbesondere Phasendiagramme von sehr hochschmelzenden Elementen wie Wolfram oder radioaktiven Elementen wie Plutonium sind hierbei immer noch nur in begrenztem Maße vorhanden. Weitere Studien in Form von bspw. Röntgendiffraktion (s. Kap. 3.2), *Inductively coupled plasma* (ICP, s. Kap. 3.4), *Scanning electron microscopy* (SEM) [18] und *Energy dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDX) [19] werden genutzt, um Struktur und elementare Zusammensetzung der beteiligten Phasen zu bestimmen ⁴

Das in Abb. 1 gezeigte fiktive Phasendiagramm aus den Elementen A und B weist eine Mischbarkeit von B in A von maximal 9% bei 624°C (Phase A'), die drei intermetallischen Phasen A₂B, AB und AB₃ und eine temperaturunabhängig vernachlässigbare Mischbarkeit von A in B auf ⁵. Zusätzlich besitzt Phase AB bei 550°C einen strukturellen Phasenübergang von β-AB zu α-AB, sowie AB₃ bei 915°C einen Zerfall von AB₃ in AB und B'.

Unterhalb von 624°C zwischen 5–9% und 33.3% befindet sich die sog. Mischungslücke zwischen Phase A' und A₂B. Ein Festkörper, dessen elementares Gesamtverhältnis in diesem Bereich liegt, weist eine Mischung beider Phasen auf. Das Verhält-

⁴Mit „Phasen“ sind, Bezug nehmend auf Abb. 1, A', A₂B, AB, AB₃, B' und L (Liquid) gemeint.

⁵Als Mischbarkeit wird der maximale Prozentsatz bezeichnet, mit dem ein Element in der Struktur eines anderen Elements eingebaut werden kann. Da es sich nicht mehr um die reinen Elemente handelt, ist von A' und B' die Rede

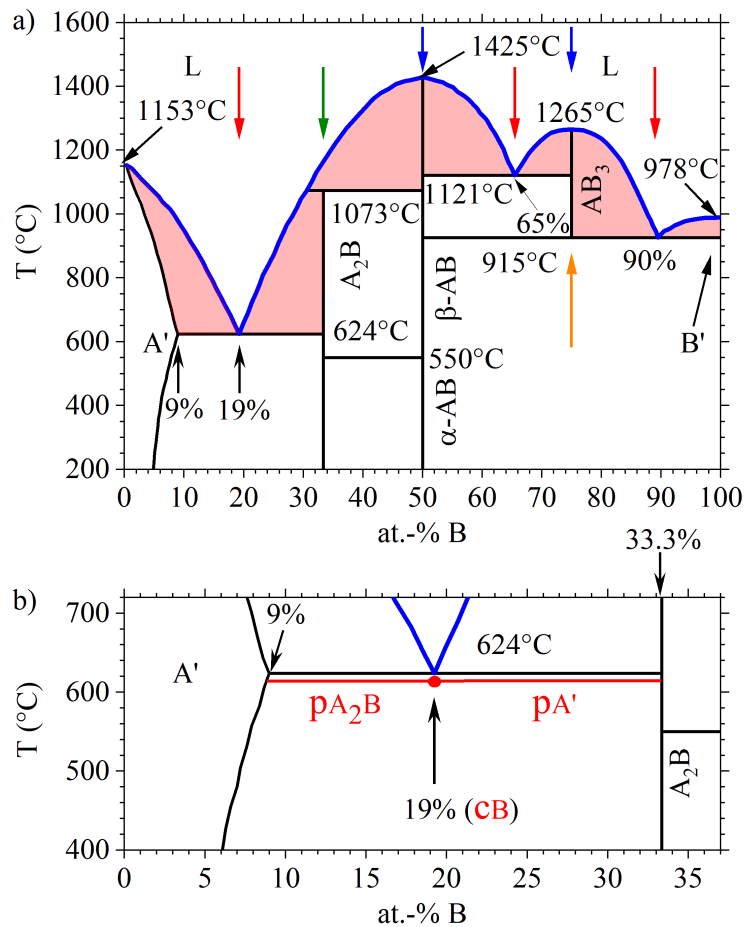


Abbildung 1: a) Skizze eines allgemeinen binären Phasendiagramms aus den Elementen A und B, welches alle Charakteristika der in dieser Arbeit vorkommenden Phasendiagramme aufweist. Rote Pfeile deuten auf die eutektischen Punkte, der grüne auf den peritektischen und die blauen auf die dystektischen Punkte. Der gelbe Pfeil deutet auf einen eutektoiden Punkt. Diese Punkte werden in Kap. 2.1.3 näher erläutert. Die blaue Kurve bezeichnet den Verlauf der Liquidustemperatur und markiert die jeweilige Grenze von reiner Schmelzlösung zum Bereich eines fest-flüssig Gleichgewichts. Rot unterlegt sind jene Bereiche, in welchen eine Mischung aus einer festen und der flüssigen Phase vorliegt. b) Vergrößerter Bereich von 0–37% mit der graphischen Darstellung des Hebelgesetzes zur Berechnung des Anteils von A' und A_2B bei einer Einwaage im Verhältnis 81(A):19(B) (s. Kap. 2.1.2)

nis beider Phasen hängt von der genauen Einwaage ab und kann über das Hebelgesetz bestimmt werden (s. Kap. 2.1.2). Je näher die Einwaage bspw. an Phase AB_2 (z.B. 30% B), desto größer der Anteil dieser Phase im Festkörper. Dies gilt identisch für die Mischungslücken zwischen Phase AB_2 und AB (33.3% und 50%) unterhalb von 1073°C , für AB und AB_3 (50% bis 75%) zwischen 915°C und 1121°C , so wie auch für den Bereich zwischen AB und B' (50% bis 100%) unterhalb von 915°C .

Die bislang besprochenen Bereiche waren ausschließlich mit festen Gefügen verbunden. Dagegen beschreiben die Bereiche, welche auch von einer blauen Linie (Liquiduskurve) begrenzt werden jene Konzentrationsbereiche, in denen eine Mischung aus einer festen Phase und einer Flüssigkeit (im weiteren Schmelzlösung genannt) besteht ⁶. Diese sind in Abb. 1 rot unterlegt. Der massive Unterschied zu den Mischungslücken zwischen den festen Phasen besteht darin, dass im Fall der Mischung von fester und flüssiger Phase in den meisten Fällen eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit vorliegt, erkennbar an der zumeist starken Krümmung der Liquiduskurven. ⁷.

Im Fall des fiktiven Diagramms aus Abb. 1 liegen 7 verschiedene derartige Bereiche vor. Zum einen von 0–19%, in welchem die feste Phase A' mit der Schmelzlösung parallel vorliegt. Darauf folgen der Bereich zwischen Schmelzlösung und der Phase A_2B zwischen 19% und 30.6%. Oberhalb von 1073°C bis 50% und von dort bis 65% liegt ein Gleichgewicht von Schmelzlösung und der Phase AB vor (50%, d.h. 1(A):1(B) allein ausgenommen), wobei sich das Verhältnis beider Phasen zueinander und die Zusammensetzung der Schmelzlösung kontinuierlich verändert. Bei Konzentrationen von 65% bis 90% liegen die Mischbereiche von Schmelzlösung und der AB_3 -Phase links und rechts der Phase vor, wobei der Bereich rechts bis auf 915°C reicht. Oberhalb von 90% liegt zwischen 915°C und 978°C ein Gleichgewicht zwischen Schmelzlösung und fester B'-Phase vor.

Diese Gleichgewichtsbereiche bzw. die Tatsache, dass eine intermetallische Phase abseits ihrer stöchiometrischen Konzentration mit einer Schmelzlösung im Gleichgewicht stehen kann und das bei z.T. deutlich niedrigeren Temperaturen (vgl. z.B. Phase AB_2 : Zersetzung oberhalb von 1073°C , jedoch im Gleichgewicht mit der

⁶Von „einer“ Schmelzlösung und nicht von „der“ Schmelzlösung zu sprechen rührt daher, dass es in Ausnahmefällen Phasendiagramme mit zwei verschiedenen flüssigen Phasen von massiv unterschiedlicher Zusammensetzung gibt [20]. In den meisten Fällen besteht in der flüssigen Phase jedoch totale Mischbarkeit von 0–100% bei jeder Temperatur

⁷Ausnahmen bestätigen die Regel, insbesondere, wenn die jeweilige binäre Phase nicht durch eine Phasenlinie beschrieben wird, sondern sich über einen bestimmten Konzentrationsbereich erstreckt, s. z.B. die binäre PdIn-Phase in Abb. 21(d)

Schmelzlösung bis 624°C bei entsprechendem elementaren Gesamtverhältnis) bildet die Grundlage der Schmelzflusssynthese (s. Kap. 2.1.6).

2.1.2. Hebelgesetze

Über die Hebelgesetze lässt sich das Verhältnis zweier Phasen bzw. die Anteile zweier Phasen bei einer bestimmten Temperatur T und einem definierten Verhältnis A:B mit Hilfe des entsprechenden Phasendiagramms berechnen. In Abb. 1 ist das folgende Rechenbeispiel veranschaulicht: Unter der Voraussetzung, das Einwaagenverhältnis von Substanz A und B zueinander ist 81%(c_A)/19%(c_B) und das gesamte System befindet sich knapp unterhalb 624°C, so sind die relevanten Phasen in diesem Bereich A' und A₂B, deren Anteile am Gesamtsystem gegeben als $p_{A'}$ und p_{A_2B} . Da das gesamte System aus diesen zwei Phasen besteht, gilt:

$$p_{A'} + p_{A_2B} = 1 \quad (1)$$

Zusätzlich gilt folgender Zusammenhang:

$$c_B = p_{A'} c_{A'} + p_{A_2B} c_{A_2B} \quad (2)$$

c_B : Prozentualer Anteil der Substanz B am Gesamtsystem, in diesem Fall 19%

$c_{A'}$: Prozentualer Anteil der Substanz B in der Phase A', bei 624 °C 9% (T-abh.)

c_{A_2B} : Prozentualer Anteil der Substanz B in der Phase A₂B, 33.3% (T-unabh.)

Unter Verwendung von Gl. 1 lässt sich p_{A_2B} in Gl 2 mit $1 - p_{A'}$ ersetzen und umgekehrt. Durch Umstellung der Gleichungen ergibt sich

$$p_{A'} = \frac{c_B - c_{A_2B}}{c_{A'} - c_{A_2B}} \quad \text{und} \quad p_{A_2B} = \frac{c_{A'} - c_B}{c_{A'} - c_{A_2B}} \quad (3)$$

Der Nenner beider Brüche ist der Konzentrationsabstand zwischen den betrachteten Phasen, der Zähler jeweils der Abstand vom Angelpunkt c_B zur gegenüberliegenden Phase. Im Fall der betrachteten Werte ergeben sich mit

$$c_B = 19\%, \quad c_{A_2B} = 33\% \text{ und } c_{A'} = 9\%$$

für die Anteile beider Phasen

$$p_{A'} = 58\% \text{ und } p_{A_2B} = 42\%$$

Somit setzt sich das feste Gefüge im Fall einer Einwaage von 19% B knapp unterhalb von 624°C aus einem leichten Mehranteil an A'-Phase zusammen. Hierbei ist zu beachten, dass die Hebelgesetze wie schon die Phasendiagramme vom thermodynamischen Gleichgewicht ausgehen.

Die Gleichungen 3 zeigen, wie die Einwaage und/oder die Temperatur des Gesamtsystems die Phasenzusammensetzung beeinflussen. Im Fall einer temperaturabhängigen Phasengrenze wie jener von Phase A', variiert der Wert für $c_{A'}$. Nämliches gilt für die flüssige Phase, sollte diese im Gleichgewicht mit einer festen Phase vorliegen (z.B. mit A₂B oberhalb von 624°C), da auch deren Phasengrenzen gekrümmt sind. Darüber hinaus zeigen diese Gleichungen, wie die Einwaage den Anteil der beteiligten Phasen beeinflusst. Wäge man bspw. mit $c_B = 11\%$ ein, wäre der Gesamtanteil der A'-Phase unterhalb von 624°C deutlich höher, jener von A₂B dagegen deutlich niedriger. Es gilt: Je weiter die Einwaage im Phasendiagramm von der betrachteten Phase entfernt ist, desto geringer die Menge dieser Phase.

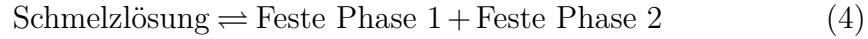
Hierbei sei auf einen weiteren Aspekt hingewiesen. Phasenbereiche wie jene von A' und B' gehen gegen 0%, wenn die Löslichkeit (A in B und B in A) gegen 0 geht. Somit bestünde die A'-Phase quasi auch nur aus A-Teilchen und die B'-Phase nur aus B-Teilchen und es wäre quasi keine Fläche für A' oder B' vorhanden. Im Fall von B' ist dies der Fall

2.1.3. Charakteristische Punkte in Phasendiagrammen

Binäre Phasendiagramme weisen charakteristische Punkte auf, die in nahezu allen derartigen Diagrammen wieder zu finden sind und für die Schmelzflusssynthese eine entscheidende Rolle spielen. Diese sind der eutektische Punkt [21], der peritektische Punkt [22] und der dystektische Punkt [23], wenngleich der Begriff „dystektisch“ bzw. „Dystektikum“ nicht gebräuchlich ist. Hinzukommt der vom Eutektikum abgeleitete eutektoide Punkt. Im Weiteren wird unterschieden zwischen dem eutektischen Punkt (Punkt im Phasendiagramm), der eutektischen Temperatur (Temperaturlinie dieses Punktes) und dem Eutektikum (Feste oder flüssige Schmelzlösung mit der entsprechenden Zusammensetzung). Für Peritektikum und Dystektikum gilt Nämliches.

Eutektika Der Begriff „Eutektikum“ (vom altgriechischen εὖ eú - gut, τέχω teko - schmel-

zen) beschreibt eine Schmelzlösung, deren atomares Verhältnis dem Wert entspricht, bei dem die Schmelzlösung bei der jeweiligen eutektischen Temperatur im Gleichgewicht mit den beiden benachbarten Phasen steht. Das bedeutet, an diesem Punkt erstarrt die Schmelzlösung dieser Zusammensetzung in folgender Gleichung (eutektische Reaktion):



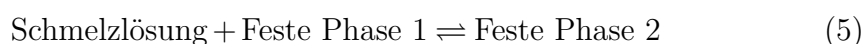
Daraus folgt, dass sich eine Schmelzlösung bei dieser Zusammensetzung bezüglich ihres Erstarrungs- und Schmelzverhaltens wie ein Reinelement verhält [24]. Im Fall von Abb. 1 sind drei dieser Punkte vorhanden, durch rote Pfeile markiert und liegen zwischen den Phasen A' und A₂B bei einem atomaren Verhältnis von 19%, zwischen AB und AB₃ bei einem Verhältnis von 65% und zwischen β-AB und B' mit einem atomaren Verhältnis von 90%. Die eutektischen Temperaturen sind 624°C, 1121°C und 915°C. Die Temperatur des eutektischen Punkts liegt dabei immer niedriger als jener der beiden beteiligten festen Phasen [25]. Weicht das Verhältnis der Einwaage vom eutektischen Verhältnis ab, z.B. 25% B statt 19% B, so wird vor Erreichen der eutektischen Temperatur im Abkühlen die Liquiduskurve geschnitten und der Bereich des Gleichgewichts zwischen Schmelzlösung und fester Phase A₂B durchlaufen. Dies hat ein Ausfallen der festen Phase A₂B aus der vormals homogenen Schmelzlösung zur Folge. Dieser Effekt liegt der Schmelzflusssynthese zu Grunde. Durch das zunehmende Ausfallen der jeweiligen Phase mit sinkender Temperatur verändert sich die atomare Zusammensetzung der Restschmelzlösung, wodurch sie zunehmend in Richtung des eutektischen Verhältnisses verschoben wird⁸. Mit Erreichen der eutektischen Temperatur erstarrt die verbliebene Schmelzlösung wie ein reines Eutektikum. Dieses Verhalten ist in allen Versuchen zu binären Schmelzlösungen in Kap. 5 zu beobachten.

Da ein Eutektikum aus zwei Phasen besteht, welche parallel zueinander ausfallen, zeigt es häufig, wenn auch nicht immer, ein lamellenartiges Gefüge [21]. Eine Sonderfall besteht, wenn das eutektische Verhältnis gegen 0% bzw. 100% geht (der Fall z.B. für das AuIn-, das SbIn-, das PdIn- und das NiBi-System (s. Abb. 21(b), (d), (e) und (f)). In diesem Fall ginge der Wert für $p_{A'}$ gegen 1 und jener für p_{A_2B} gegen 0 (s. Gl. 3) und das Eutektikum bestünde quasi nur

⁸Man spricht auch vom „Wandern“ entlang der Liquiduskurve

aus einer Phase, welche drüber hinaus nahezu komplett frei von B-Teilchen ist.

Peritektika Der Begriff „Peritektikum“ (vom altgriechischen περί peri - um/herum, θέτω theto - setzen/stellen/legen) beschreibt eine Schmelzlösung, deren atomares Verhältnis dem Wert entspricht, bei dem die Schmelzlösung und eine feste Phase bei der jeweiligen peritektischen Temperatur im Gleichgewicht mit einer zweiten festen Phase stehen.



Das fiktive binäre Phasendiagramm in Abb. 1 besitzt einen solchen Punkt bei einem Verhältnis von 2(A):1(B) und einer Temperatur von 1073°C. Bei dieser Temperatur liegt ein Gleichgewicht von Schmelzlösung und binärer Phase β -AB mit der binären Phase A_2B vor. Der Vorgang ist folgendermaßen nachzuvollziehen. Eine homogene Schmelzlösung im Verhältnis 2(A):1(B), welche abgekühlt wird, schneidet bei ca. 1170°C die Liquiduskurve zur Phase AB. Mit weiterem Abkühlen fällt immer mehr binäre Phase aus der Lösung aus bis die Temperatur 1073°C und damit die Phase A_2B erreicht wird. An diesem Punkt sind somit alle drei Phasen im Gleichgewicht. Die Entstehung von A_2B ist hierbei unter Berücksichtigung von Gl. 5 eine Reaktion von Lösung **und** fester Phase AB und findet damit zwangsläufig primär an der Oberfläche der vorhandenen AB-Kristalle, d.h. an der Grenzfläche von Schmelzlösung und fester Phase statt. Die binäre Phase A_2B wächst somit auf der vorhandenen Phase auf, quasi „drum herum“ (s. Begriffsherkunft „Peritektikum“). Sobald die innere Phase AB komplett eingeschlossen ist, kann die zweite binäre Phase A_2B als Barriere wirken und eine weitere Reaktion von Schmelzlösung und AB unterbinden bzw. massiv verlangsamen. Peritektische Reaktionen sind daher häufig bis Raumtemperatur unvollständig [26, 27]. Weicht das Verhältnis von jenem des peritektischen Punktes ab, so liegt auf Seiten der festen Phase 2 noch übrige Schmelzlösung oder feste Phase 1 vor. Der Fall übriger Schmelzlösung ist in den Messungen zum TiGe-System in Kap. 5.2 zu beobachten.

In den Phasendiagrammen in Kap. 5, welche zu den untersuchten binären Systemen gehören, sind einige peritektische Punkte zu finden, bspw. in den Phasendiagrammen von NiBi und MnBi (Abb. 21(c) und (e)) oder GdAl und TiGe (Abb. 39). Bei den verwendeten Einwaagen spielt jedoch ausschließlich

der peritektische Punkt im TiGe-System eine Rolle, bei welchem Ti_6Ge_5 , die Schmelzlösung und TiGe_2 im Gleichgewicht stehen.

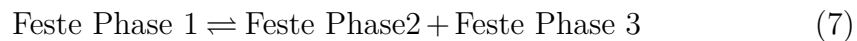
Dystektika Ein Dystektikum (vom altgriechischen $\delta\upsilon\varsigma$ dys - schlecht, $\tau\acute{\epsilon}\chi\omega$ teko - schmelzen) beschreibt einen Punkt im Phasendiagramm, welcher, umgeben von zwei Eutektika, ein lokales oder globales Maximum darstellt. An diesem Punkt steht die Schmelzlösung im Gleichgewicht mit einer stöchiometrisch identischen Phase. Das Aufschmelzen der binären Phase findet somit kongruent statt, d.h. sie geht ohne vorherige Zersetzung in den flüssigen Zustand über.



Die Steigung der Liquiduskurve zeichnet sich an einem dystektischen Punkt durch Stetigkeit aus, d.h. $dT/dx = 0$ [28], was bei eutektischen Punkten bspw. nicht der Fall ist.

Im fiktiven Phasendiagramm sind zwei solche Punkte bei einem Verhältnis von 50(A):50(B)/1425°C und 25(A):75(B)/1265°C vorhanden. Reale Beispiele für Dystektika sind β -PdBi, SbIn und AuIn_2 (s. Abb. 21(a), (b) und (f)).

Eutektoide Der Begriff des Eutektoids beschreibt den Zerfall einer festen Phase im Abkühlen in zwei neue feste Phasen und leitet sich terminologisch direkt vom Eutektikum her. Die zugehörige Gleichung ist



Im fiktiven Phasendiagramm ist ein solcher Punkt bei einer Temperatur von 915°C und einem Verhältnis von 1(A):3(B) vorhanden.

2.1.4. Reaktionskinetik und Statistik

Die bisherige Betrachtung der Prozesse, welche mit binären Phasendiagrammen in Verbindungen stehen, wurden nahezu unter Ausschluss des Einflusses von Reaktionskinetik und Statistik betrachtet. Die einzige Ausnahme bildet das Peritektikum, dessen Name allein nicht nachzuvollziehen wäre, bezöge man die Reaktionskinetik in Form der Reaktion an der Grenzfläche Schmelzlösung \leftrightarrow Kristall nicht mit ein. Grundsätzlich war die bisherige Betrachtungsweise jedoch ein Zustand ständigen

thermischen Gleichgewichts, d.h. mit Veränderung von Konzentration und Temperatur geht das System instantan in den entsprechend veränderten Zustand über, unabhängig von der Art und Weise oder der Geschwindigkeit, mit der der Parameter verändert wird. In realen Systemen ist dies natürlich nicht oder nur näherungsweise der Fall. Das beste Beispiel ist ebenfalls das Peritektikum. Im Fall sofortigen thermischen Gleichgewichts gäbe es keine Reaktionshemmung durch eine zweite, anwachsende Phase und damit auch keine nicht abgeschlossenen Reaktionen.

Diffusion Maßgeblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit einer Reaktion bzw. die Fähigkeit des Gesamtsystems, einer Veränderung der Parameter zu folgen, hat die Diffusion, beschrieben durch das erste Fick'sche Gesetz [29].

$$j(r) = -D(T) \cdot \nabla c(r) \quad (8)$$

Dieses Gesetz beschreibt die Abhängigkeit eines Nettostroms $j(r)$ betrachteter Atome/Ionen/Moleküle in Abhängigkeit vom räumlichen Konzentrationsgradienten $\nabla c(r)$. Die Proportionalität wird durch den Diffusionskoeffizienten D hergestellt. Dieser kann allgemein beschrieben werden als

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (9)$$

ΔH : Aktivierungsenergie eines Platzwechsels der betrachteten
Transportspezies

R: Ideale Gaskonstante D_0 : Diffusionskoeffizient für $T \rightarrow \infty$

Die Temperaturabhängigkeit besteht sowohl in Festkörpern wie auch Flüssigkeiten, ist jedoch unterschiedlich stark. Darüber hinaus liegen auch die Absolutwerte abhängig von Transportspezies und Transportmedium in unterschiedlichen Größenordnungen, wie das Beispiel von Zinn zeigt (s. Tab. 1). Daraus ist zum einen die enorm starke Temperaturabhängigkeit von D in Festkörpern im jeweiligen Temperaturbereich zu sehen (Faktor 100 in Titan, Faktor 1000 in Blei) und die im Vergleich dazu schwache Abhängigkeit in Flüssigkeiten (Faktor 2 in Silber). Des Weiteren wird auch der massive Unterschied der Größenordnung zwischen Festkörper und Flüssigkeit deutlich. Damit erklärt sich automatisch, warum sich die peritektische Reaktion ab einer geschlossenen

Ti (1250 K) 10^{-9}	Ti (1941 K) 10^{-7}	Pb (400 K) 10^{-12}	Pb (606 K) 10^{-9}	Ag (1235 K) $3.75 \cdot 10^{-5}$	Ag (1630 K) $7 \cdot 10^{-5}$
--------------------------	--------------------------	--------------------------	-------------------------	-------------------------------------	----------------------------------

Tabelle 1: Diffusionskoeffizienten in $[\text{cm}^2/\text{s}]$ von Zinn in festem (β -)Titan [30], festem Blei [31] und flüssigem Silber [32]

Schale um die innere Phase selbst hemmt. Durch das Aufwachsen der zweiten Phase auf die Erste muss Material aus der Schmelzlösung durch die aufgewachsene, feste Phase zur Inneren transportiert werden oder umgekehrt. Die Temperaturabhängigkeit von D darüber hinaus verlangsamt diesen Prozess, je weiter die Temperatur abnimmt.

Keimbildung Eine Erklärung des Kristallwachstums ist nur bedingt möglich, ohne die eigentliche Entstehung von Kristallen aus einer vormals homogenen Schmelzlösung miteinzubeziehen. Oberhalb der Liquiduskurve bildet der flüssige Zustand den stabileren thermodynamischen Zustand. Unterhalb der jeweiligen Temperatur wäre die Bildung der festen Phase prinzipiell stabil, weshalb mit deren Bildung ein Freiwerden latenter Wärme verbunden ist. Jedoch bedeutet deren Bildung auch zusätzliche Grenzflächen zwischen den entstehenden Keimen und der Schmelzlösung, was einen zusätzlichen Energieaufwand bedeutet und mit dem Energiegewinn durch die Kristallisation in direkter Konkurrenz steht. Diese Effekte werden unter der vereinfachten Annahme kugelförmiger Keime folgendermaßen ausgedrückt [21]:

$$\Delta G_A = \gamma \cdot 4\pi r^2 \quad (10)$$

$$\Delta G_V = -\sigma \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (11)$$

Gl. 10 gibt hierbei den aufzuwendenden Enthalpiebeitrag mit γ als spezifische Grenzflächenenergie an, Gl. 11 dagegen den freiwerdenden Volumenbeitrag durch die Bildung einer stabileren Phase mit σ als spez. Volumenenergie⁹. Aufsummiert ergibt sich

$$\Delta G_{\text{Ges}} = -\sigma \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma \cdot 4\pi r^2 \quad (12)$$

⁹Differenz der Gibbs-Energien pro Volumen zwischen flüssiger und fester Phase [33]

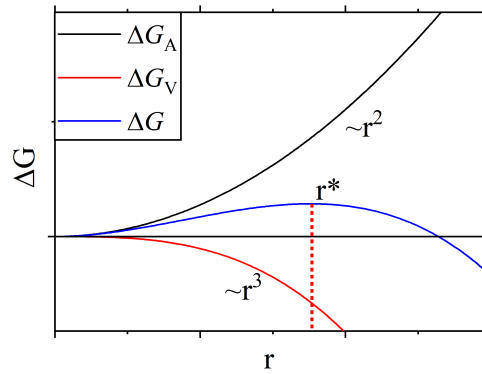


Abbildung 2: Oberflächenbeitrag, Volumenbeitrag und Gesamtbeitrag zur Enthalpie

Wie in Abb. 2 zu sehen, durchläuft der Gesamtbeitrag ein Maximum bei einem Radius r^* . An diesem Punkt bestehen zwei Möglichkeiten, um ΔG_{Ges} zu verringern. Zum einen kann der Radius des Keims abnehmen und der Keim sich wieder auflösen, zum anderen kann er weiterwachsen. Daher gilt dieser Radius als der kritische Keimradius, da erst das Erreichen seiner Größe ein weiteres Wachstum ermöglicht. Über die Bedingung

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{Ges}}}{\partial r} = 0 \quad (13)$$

ist r^* im Fall kugelförmiger Keime definiert als

$$r^* = \frac{2\gamma}{\sigma} \quad (14)$$

Die Bildung eines solchen Keims ist statistisch mit steigender Wahrscheinlichkeit, je weiter die Temperatur sinkt. Daraus wird ersichtlich, dass Unterkühlung nicht nur ein zu erwartendes, sondern ein unvermeidliches Phänomen ist. Einzig deren Ausmaß ist vom betrachteten Gesamtsystem und der ausfallenden Phase abhängig. Vorausgreifend auf die Ergebnisse aus Kap. 5 lässt sich dies vollauf bestätigen. Hat die Kristallisation einmal begonnen, vollzieht sie sich in der gesamten Schmelzlösung, bis die Zusammensetzung von fester Phase und Schmelzlösung, welche bei dieser Temperatur thermodynamisch stabil sein sollte, erreicht ist. Neben der beschriebenen Kristallisation aus einer homogenen Schmelzlösung, tritt inhomogene Kristallisation auf, wenn bereits

Grenzflächen vorhanden sind ¹⁰. Diese können zum einen Verunreinigungen, bereits bei höherer Temperatur entstandene Phasen oder bewusst verwendete Kristallisationspunkte (Dornen, Drähte etc.) sein. In erster Betrachtung hat dies zur Folge, dass der aufzuwendende Oberflächenbeitrag für die Keimbildung verringert wird [34].

2.1.5. Unterkühlung

Wie in Kap. 2.1.4 aufgeführt, lässt sich Unterkühlung im Fall einer homogenen Schmelzlösung nicht verhindern. Selbst bei niedrigen Kühlraten, bei denen die Liquidustemperatur langsam überschritten und das System viel Zeit zur Reaktion hat, besteht hierfür aufgrund des statistischen Charakters keine Garantie (s. dazu auch Kap. 6.3.3). Mit starker Unterkühlung aus der Schmelzlösung ausgefallene Kristalle sind zahlreich, gleichzeitig klein und weisen oftmals schlechtere physikalische Eigenschaften auf. Folgender Zusammenhang der spezifischen Volumenenergie σ und der Unterkühlung ΔT verdeutlicht das [33]:

$$\sigma = \frac{\phi_V}{T} \Delta T \quad (15)$$

ϕ_V beschreibt hierbei die Kristallisationswärme pro Volumen, T die absolute Temperatur und ΔT die Unterkühlung. Der Fall $\Delta T = 0$ entspräche damit dem Punkt, an dem flüssige und feste Phase energetisch identisch wären und eine Umwandlung keinerlei Energiegewinn nach sich zöge. Eingesetzt in Gl. 14 ergibt sich

$$r^* = \frac{2\gamma}{\phi_V \cdot \Delta T} T \quad (16)$$

Somit ist auch der kritische Radius abhängig von der Unterkühlung und sinkt, je größer der Wert für ΔT ausfällt. Der Grenzfall $r^* \rightarrow \infty$ für $\Delta T \rightarrow 0$ zeigt darüber hinaus ebenfalls die Unvermeidbarkeit von Unterkühlung aus einer homogenen Schmelzlösung. Die Wahrscheinlichkeit, dass an irgendeiner Position innerhalb der Schmelzlösung r^* erreicht wird, steigt zunehmendem Wert für ΔT somit aufgrund des sinkenden kritischen Radius an. Zudem steigt jedoch auch die Wahrscheinlichkeit, dass dies an mehreren Punkten innerhalb der Schmelzlösung eintritt.

Überdies zeigt Gl. 16 auch, dass mit steigender Liquidustemperatur eine stärkere Unterkühlung zu erwarten ist. Unter der Annahme zweier Systeme mit vergleich-

¹⁰Die Grenzfläche Schmelzlösung \leftrightarrow Tiegelinnenwand ist natürlich immer vorhanden, wird in diesem Fall jedoch vernachlässigt

ΔT	1°C	10°C	20°C	30°C
V^*	524 nm ³	0.524 nm ³	0.0613 nm ³	0.01752 nm ³
A^*	314 nm ²	3.14 nm ²	0.7515 nm ²	0.3262 nm ²
n^*	1	1000	8548	29909

Tabelle 2: Einfluss des Unterkühlungsgrads ΔT auf Keimvolumen und -oberfläche, sowie auf die Anzahl der Keime

baren Werten für γ und ϕ_V , jedoch Liquidustemperaturen von 753 K (500°C) und 1273 K (1000°C), entspräche im ersten Fall eine Unterkühlung von 20°C dem gleichen Faktor für $T/\Delta T$ wie 33°C im Fall von 1273 K.

Anhand der Nukleationsrate I [33] sind zudem auch grobe Rückschlüsse auf den zeitlichen Einfluss der Unterkühlung möglich.

$$I = n^* z^* A^* \quad (17)$$

I : Nukleationsrate n^* : Konzentration von Kondensationskeimen kritischer Größe

z^* : Anlagerungsfrequenz A^* : Keimoberfläche

Hierbei seien folgende Annahmen getroffen:

- 1) Die Liquidustemperatur sei 600°C/873 K
- 2) Die Anlagerungsfrequenz z^* , d.h. die Rate, mit der Teilchen aus der Schmelzlösung an die Oberfläche des Keims angelagert werden, ist konstant
- 3) Der kritische Keimradius bei einer Unterkühlung von 1°C sei 5 nm
- 4) n^* skaliere direkt mit dem Volumen ($n^* \propto \frac{V_{1^\circ\text{C}}}{V_{x^\circ\text{C}}}$) und sei bei einer Unterkühlung von 1°C genau 1

Liegt der Wert für r^* für $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ bei 5 nm, so verringert laut Gl. 16 bereits eine Unterkühlung von 10°C statt 1°C den kritischen Keimradius grob um den Faktor 10. Das Volumen der Keime wird hierdurch um den Faktor 1000 verringert und die Konzentration kritischer Keime nach Annahme 4) damit um den Faktor 1000 erhöht. Die Oberfläche des einzelnen Keims wird dagegen um den Faktor 100 verringert. Resultierend erhöht sich die Nukleationsrate bei konstanter Anlagerungsfrequenz z^* (Annahme 2)) um den Faktor 10.

Für die Unterkühlungen 20°C und 30°C ergeben sich für n^* die Faktoren 8548 und 29909. Die Flächen der einzelnen Keime werden dagegen um den Faktor 418 und 963 verringert. Resultierend erhöht sich die Nukleationsrate für 20°C um den Faktor 20, für 30°C um den Faktor 31. Wenngleich diese Abschätzung äußerst stark vereinfacht ist (genauer nachzulesen in [33]), zeigt sie doch, wie sowohl die Nukleationsgeschwindigkeit als auch die Anzahl der Keime aufgrund der Unterkühlung erhöht wird, letzteres um mehrere Größenordnungen. Gleichzeitig hat dies zur Folge, dass in einem deutlich kürzeren Zeitraum die latente Wärme, welche mit der Nukleation verbunden ist, frei wird und somit eine umso stärkere Abweichung vom Grundverlauf der Temperatur zu erwarten ist.

2.1.6. Schmelzflusssynthese

„Bei der Züchtung von Kristallen aus Hochtemperaturlösungen sind die Bestandteile des zu kristallisierenden Materials in einem passenden Lösungsmittel gelöst und die Kristallisation tritt ein, wenn die Lösung einen kritischen Grad der Unterkühlung erreicht.“[33]

Durch diese Vorgehensweise können verschiedenste Verbindungen bei z.T. deutlich niedrigeren Temperaturen hergestellt werden im Vergleich zur Herstellung aus der stöchiometrischen Schmelzlösung. Weitere mögliche Vorteile sind

- 1) die Züchtung inkongruent schmelzender Phasen.
- 2) die Züchtung von Phasen unterhalb eines auftretenden strukturellen Phasenübergangs.¹¹
- 3) die Vermeidung hoher Dampfdrücke.
- 4) die Vermeidung hoher Temperaturgradienten während des Wachstums.

Grundlage der Schmelzflusssynthese ist ein bewusst langsames Schneiden der Liquiduslinie der gewünschten Phase mit direkt angeschlossenem langsamem Abkühlen, um den aus der Schmelzlösung ausfallenden Kristallen Zeit für ein gleichmäßiges Wachstum zu geben. Kristallisation und Kristallwachstum einer gewünschten Phase finden vom Schneiden der Liquidustemperatur bzw. vom Start der unterkühlten Kristallisation bis zum Erreichen einer eutektischen oder peritektischen Temperatur

¹¹Hierdurch treten oftmals Verzwillingung und/oder Materialspannungen bis hin zum Bruch auf

statt.

Dabei kann das Lösungsmittel ein (teilweiser) Bestandteil des herzustellenden Materials sein (Eigenflusssynthese) oder ein gänzlich anderes Material (Fremdflusssynthese), z.B. bei der Züchtung von β -FeSe-Einkristallen aus einer AlCl_3 -KCl-Lösung [35].

Voraussetzung für passende Lösungsmittel sind [36]:

- 1) Das Lösungsmittel sollte einen niedrigen Schmelzpunkt haben
- 2) Die Temperaturdifferenz zwischen Schmelz- und Siedepunkt sollte möglichst hoch sein
- 3) Eine Trennung von Schmelzlösung und Kristallen muss möglich sein
- 4) Die Schmelzlösung sollte mit keinem der Reaktionspartner unerwünschte, hochstabile Verbindungen eingehen

2.1.7. Keimauslese

Während im Abkühlen unvermeidlich Unterkühlung auftritt, gilt im Aufheizen dagegen, dass die Auflösung der festen Phase direkt nach dem kompletten Aufschmelzen des Eutektikums beginnt (oder dem Überschreiten anderer Phasenübergänge) und bis zum Erreichen der jew. Liquidustemperatur andauert. Eine genaue Kenntnis dieser Temperatur bietet die Möglichkeit, den Lösungsprozess vor einer vollständigen Homogenisierung abubrechen und erneut abzukühlen. Auf diese Weise bleiben Kristalle der gewünschten Phase übrig, welche die Unterkühlung unterdrücken und gleichmäßig und kontrolliert wachsen. Wenngleich dies ähnlich zur inhomogenen Kristallisation ist, spricht man in diesem Fall von homogener, aber „sekundärer“ Kristallisation, da der Kristallisationspunkt identisch zum ausfallenden Material ist [34]. Ein Impfkristall fällt ebenfalls in diese Kategorie.

Eine oder mehrere Wiederholungen dieses Prozesses haben außerdem im Idealfall ein Wachstum der größeren Kristalle auf Kosten der kleineren und damit eine effektive Auslese zu Folge. Auch hierfür kann der Einfluss der Grenzflächen herangezogen werden. Kleinere Kristalle bieten im Verhältnis zum Volumen eine größere Angriffsfläche für die umgebende Schmelzlösung, weshalb während des Aufheizprozesses vornehmlich kleinere Kristalle zuerst komplett aufgelöst werden. Größere Kristalle, wenngleich natürlich ebenfalls von der umgebenden Schmelzlösung angegriffen

und kontinuierlich verkleinert, brauchen verhältnismäßig länger für eine vollständige Auflösung und bleiben daher länger vorhanden. Des Weiteren wird durch das vornehmliche Auflösen kleinerer Kristalle die Gesamtgrenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase verringert.

Im folgenden Abkühlen spielt homogene Kristallisation keine Rolle, da bereits Kristalle in der Lösung vorhanden sind, an welche das ausfallende Material angelagert wird und hierdurch keine neuen Grenzflächen in Form neuer Kristalle gebildet werden müssen.

2.2. Thermische Analyse

Der Begriff thermische Analyse ist ein Sammelbegriff, der die Messung einer Proben- bzw. Materialeigenschaft beschreibt, während derer die Probe gleichmäßig aufgeheizt oder abgekühlt wird [37].

Die differentielle thermische Analyse (DTA) fußt auf der Messung der Temperaturdifferenz ΔT zwischen einer Probe und einer Referenzsubstanz

$$\Delta T = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Ref}} \quad (18)$$

welche identisch geheizt werden. Solange keine Phasenübergänge in der Probe auftreten ist ΔT nahezu 0 bzw. konstant und bildet eine Basislinie. Voraussetzung hierfür ist, dass die Referenzsubstanz im relevanten Temperaturbereich zuverlässig keine Phasenübergänge zeigt. Tritt ein Phasenübergang innerhalb der Probe auf, bspw. Schmelzen↔Erstarren oder ein struktureller Übergang, so ist dies mit einer wohldefinierten Aufnahme bzw. Abgabe latenter Wärme verbunden. Im Fall einer Aufnahme ist ein langsamerer Anstieg der Probentemperatur die Folge, ΔT weicht negativ ab. Im Fall einer Abgabe erfährt T_{Probe} eine zusätzliche Heizung, d.h. ΔT weicht positiv ab. Ist der Phasenübergang abgeschlossen, nähert sich die Differenz wieder der Basislinie an.

Hinsichtlich der eingangs erwähnten Trennung der Detektion und der tatsächlichen Anwendung im eigentlichen Züchtungsprozess, ist eine direkte Anwendung von DTA als Züchtungsapparatur schwer bzw. kaum möglich. Hierfür sind mehrere Gründe verantwortlich:

- 1) Die Messapparatur ist auf kleine und für Kristallzüchtung zu geringe Mengen ausgelegt (1mg–1g Gesamtprobenmasse) ausgelegt.

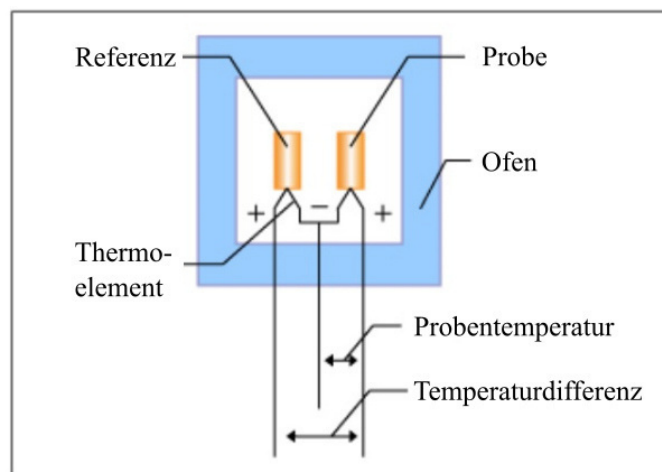


Abbildung 3: Skizze eines DTA-Aufbaus [38]

- 2) Die Materialparameter des gesamten Aufbaus müssen sehr genau bestimmt sein, was eine präzise Fertigung und Eichung und damit einen hohen Preis zur Folge hat. Eine minimale Verunreinigung, insbesondere durch flüchtige Komponenten, kann eine Verfälschung und/oder einen Totalausfall zur Folge haben.
- 3) Die Materialien der verwendeten Bauteile, insbesondere der Thermoelemente reichen von Chromel- und Konstantankomponenten [39] über platinhaltige Bauteile wie Typ-S Thermoelemente bis hin zu Typ-C -Thermoelementen mit W/W-Re-Komponenten [40, 41]. Individuelle Reaktivitäten, z.B. von Platin mit Bismut [12] können zu einer rapiden Abnutzung führen.
- 4) Reale Züchtungsversuche benötigen deutlich niedrigere Kühlraten verglichen mit jenen, welche zur reinen Detektion von Phasenübergängen in DTA-Systemen notwendig sind. Der Prozess und damit die Zeit, in der die Versuchsapparatur beansprucht würde, zöge sich damit auf teilweise mehrere Tage hin, was ebenfalls zur rapiden Abnutzung beitrüge.
- 5) Hochreaktive Schmelzlösungen, welche bspw. Alkali-, Erdalkali oder Seltene Erd-Metalle in hoher Konzentration enthalten, sind mit den herkömmlichen Tiegeln aus Alumina nicht zu messen, da diese angegriffen würden ¹². Metallische DTA-Tiegel aus Nb oder Ta sind zwar eine mögliche Alternative, jedoch

¹²Eine Schmelzlösung mit hohem Neodymanteil wurde im Laufe dieser Arbeit zweimal versuchsweise in Modell I getestet und hat beide Male den Aluminatiegel zerstört

äußerst aufwendig herzustellen bzw. teuer. Während herkömmliche Tiegel aus diesen Metallen darüber hinaus gasdicht verschweißt und in dieser Arbeit verwendeten Ofensystem (s. Kap. 4) ebenfalls genutzt werden könnten, ist dies bei metallischen DTA-Tiegeln extrem schwer bis unmöglich, ohne dabei den Probeninhalt in Mitleidenschaft zu ziehen.¹³

Die angesprochenen Probleme, insbesondere das Problem der Abnutzung der Thermoelemente ist natürlich auch für das Detektionssystem dieser Arbeit relevant. Der hierbei jedoch ausschlaggebende Unterschied besteht darin, dass im Fall der DTA die Thermoelemente nicht nur für die Temperaturmessung, sondern auch für die Detektion der Phasenübergänge verwendet werden. Im Gegensatz dazu wird der für die Messung relevante Messdraht, welcher im Laufe dieser Arbeit vorgestellt wird (s. Kap. 4.4.1) für jede Züchtung frisch verwendet, was keine Alterung über lange Zeiträume bedeutet. Die angezeigte Temperatur der verwendeten Thermoelemente und deren Akkuratessse bezogen auf die tatsächliche Absoluttemperatur dagegen spielt für die Messung der Phasenübergänge im Endeffekt keine Rolle. Eine Umrechnung der Messspannung in die entsprechende Temperatur anhand der Temperaturdaten wird im Laufe dieser Arbeit zwar ebenfalls vorgenommen, ist jedoch grundsätzlich nicht notwendig.

2.3. Quantenoszillationen

Zum ersten Mal theoretisch vorhergesagt im Jahr 1930 durch L.D. Landau und ebenfalls 1930 erstmals nachgewiesen in der Magnetisierung von Bismut-Einkristallen durch W.J. de Haas und P.M. van Alphen (de Haas-van Alphen Effekt, im weiteren dHvA) [42], sind Quantenoszillationen mittlerweile seit mind. 60 Jahren [43], jedoch gerade in jüngerer Zeit [44, 45] zunehmender Bestandteil der Forschung. Der Begriff „Quantenoszillation“ ist hierbei ein Sammelbegriff für Oszillationen in diversen Messgrößen wie Magnetisierung (dHvA Effekt), Magnetwiderstand (Shubnikov-de Haas Effekt) oder Magnetostriktion [46].

¹³Es besteht auch die Möglichkeit, die Tiegel in der DTA in Quarzglas einzuschweißen und/oder andere Keramiken für die Tiegel zu verwenden (Zitat Dr. Heinz Renner, Linseis GmbH, 15.05./21.05.2020) Erstere beschränkt jedoch die Versuche auf maximal 1200°C und verringert gleichzeitig die thermische Ankopplung

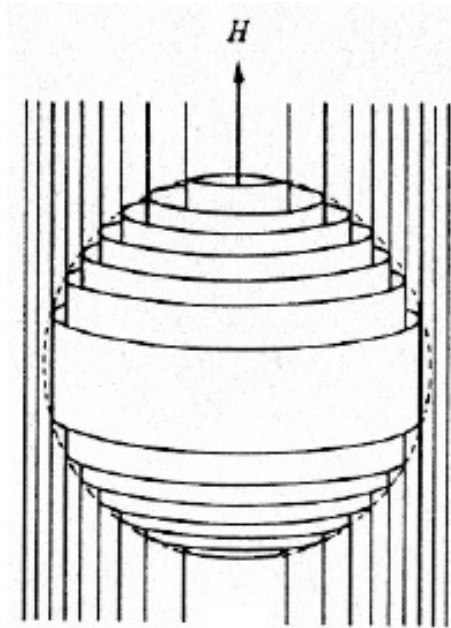


Abbildung 4: Einfachste Darstellung der Landauzyylinder, hervorgerufen durch das homogene Magnetfeld B . Die gestrichelte Linie beschreibt die Fermienergie [42]

2.3.1. Phänomenologische Betrachtung

Grundlegend hierfür ist die Bahnquantisierung der Energieniveaus eines Atoms bei Anlegen eines homogenen Magnetfelds bzw. anschaulich ausgedrückt, der Ausbildung der sog. Landau'schen Zylinder [46] (s. Abb. 4).

Deren Kreisfläche senkrecht zum Magnetfeld errechnet sich nach Onsager über die Formel

$$a = \left(r + \frac{1}{2}\right) 2\pi e H / \hbar c. \quad (19)$$

r : Magnetische Quantenzahl (ganzzahlig) H : Angelegtes Magnetfeld

Die genaue Herleitung ist in [42] nachzulesen. Dabei ist zu beachten, dass diese Gleichung nur für hohe Werte von r gültig ist, jedoch die an den Oszillationen beteiligten Niveaus in der Nähe der Fermi-Energie liegen und damit auch hohe r -Werte anzunehmen sind [46]. Wie Gl. 19 zeigt, steigt die eingeschlossene Fläche für jede betrachtete Quantenzahl r mit steigendem Magnetfeld ebenfalls an, d.h. der Durchmesser der jeweiligen Landau'schen Zylinder vergrößert sich. Nacheinander schneiden

somit die Landau'schen Zylinder die Fermikante (s. Abb. 4, gestrichelte Linie). Die eingeschlossene Fläche beim Schneiden der Fermikante wird als Extremalfläche A_{ext} bezeichnet. Da aufgrund der Quantisierungsbedingung nur die Energien der Landau-niveaus besetzt sind, hat somit ein steigendes Magnetfeld eine Fluktuation der Elektronendichte an der Fermikante zur Folge. Da die elektrische Leitung ausschließlich von Elektronen in teilweise gefüllten Bändern um die Fermienergie getragen wird [46], macht dies bereits insbesondere die Abhängigkeit des Magnetwiderstands vom angelegten Magnetfeld deutlich, wie auch der Magnetisierung aufgrund des Beitrags der Leitungselektronen zur Gesamtsuszeptibilität.

Vergleicht man zwei aufeinander folgende Niveaus r und $r-1$ mit einander, so erreichen diese die Extremalfläche bei H_1 und H_2 :

$$A_{\text{ext}} = \left(r + \frac{1}{2}\right) 2\pi e H_1 / \hbar c \quad A_{\text{ext}} = \left(r - 1 + \frac{1}{2}\right) 2\pi e H_2 / \hbar c \quad (20)$$

Daraus folgt:

$$\frac{1}{H_2} - \frac{1}{H_1} = \Delta \frac{1}{H} = \frac{2\pi e}{\hbar c A_{\text{ext}}} \quad (21)$$

Gl. 21 zeigt deutlich, dass sich unabhängig von r die Differenz der inversen Magnetfelder, bei denen zwei aufeinander folgende Landau'sche Zylinder das Fermi-niveau passieren, stets den gleichen Wert annimmt. Diese Periodizität zeigt die $1/H$ -Abhängigkeit der Quantenoszillationen, der zugehörige Kehrwert

$$F = \frac{\hbar c A_{\text{ext}}}{2\pi e}, \quad (22)$$

die direkte Proportionalität von Extremalfläche und gemessener Frequenz F in $1/H$. Daraus folgt: Je größer die Extremalfläche, desto größer die Frequenz, d.h. desto kurzwelliger die entsprechende Oszillation.

Wie auch in späteren Messungen zu sehen (s. Kap. 6.6), kann die Messung einer Raumrichtung das Auftreten mehrerer, überlagerter Frequenzen zum Ergebnis haben. Die Fermifläche aus Abb. 4 stellt den einfachen Fall einer kugelförmigen Fermifläche dar, was besonders für Alkalimetalle der Fall ist [46]. Häufiger jedoch zeigt sich die Fermifläche in komplexerer Form, zu sehen in Abb. 5. Linkerhand zeigt (a) bereits deutlich die Abhängigkeit der Messung von der Richtung des angelegten Magnetfelds. Ein angelegtes Magnetfeld in Richtung k_1 hätte die Messung zweier Frequenzen hervorgerufen durch die Umläufe (1) und (2) wie auch (3) zur Folge. Dabei zeigt sich ebenfalls, dass auch Minimalflächen wie die von (3) eingeschlossene

zu den Extremalflächen gehören und eine Oszillation hervorrufen [46]. Die Frequenz durch (1) und (2) wäre in diesem Fall die höherfrequente. Ein angelegtes Magnetfeld in Richtung k_2 (oder k_3) riefte dagegen nur eine Frequenz durch Umlauf (4) hervor, da sie nur eine Extremalfläche beträfe, welche jedoch aufgrund der deutlich größeren Fläche eine noch höhere Frequenz zur Folge hätte als (1) und (2).

Abb. 5(b) zeigt miteinander verknüpfte Teilflächen, welche bereits eine quasi unendliche Fermifläche bilden, zu finden beispielsweise in den monovalenten Edelmetallen Kupfer, Silber und Gold. Die Teilflächen stehen in direktem Kontakt über die $\langle 111 \rangle$ -Flächen der Brillouin-Zone [42]. Umlauf a bezeichnet hierbei einen zu (1)-(4) vergleichbaren Umlauf. b dagegen (blau) beschreibt eine „Umlaufbahn“, welche nicht auf einer, sondern geschlossen zwischen mehreren Teilflächen liegt. In diesem Fall spricht man von Lochbahnen, da unbesetzte Zustände in diesem Fall ausschlaggebend sind. Dabei kann durch alleiniges Messen der Oszillationen nicht zwischen dem Vorzeichen der Ladungsträger unterschieden werden.

Das kontinuierliche Vergrößern der Landau'schen Zylinder mit steigendem Magnetfeld und damit die periodische Schwankung der Elektronenkonzentration am Fermi-niveau zieht zwangsläufig auch eine im gleichen Maße schwankende Konzentration unbesetzter Zustände, d.h. Löcher an der Fermikante mit sich, welche über die Lochbahnen einen Beitrag zu den Oszillationen leisten.

Umlauf c ist nicht geschlossen und trägt damit nicht zu den Oszillationen bei. Ausnahme bildet hierbei der sog. magnetische Zusammenbruch bei sehr hohen Magnetfeldern [42], durch welchen auch Verläufe wie c zu einem Frequenzbeitrag führen können, was jedoch nicht weiter betrachtet wird. Umlauf d (rot) stellt den Umlauf um den Hals zwischen den Teilflächen dar.

2.3.2. Effektive Masse und Dingle-Temperatur

„Die detaillierteste Untersuchung war jene an Bismutkristallen [...], weil wir in unserem Lager einen Bismuteinkristall von sehr hoher Reinheit hatten [...]"

(de Haas - van Alphen, 1930 [47] ¹⁴)

Wie die bisherigen Ausführungen andeuten, sind Quantenoszillationen ein Effekt, der nicht auf eine bestimmte Materialklasse beschränkt ist. Dennoch hängt ihre Detektierbarkeit von vielen Faktoren ab. Was von de Haas und van Alphen laut obigem Zitat bereits sehr förderlich war für eine erfolgreiche Detektion, war die

¹⁴Auszug aus der Einleitung, Übersetzt aus dem Englischen

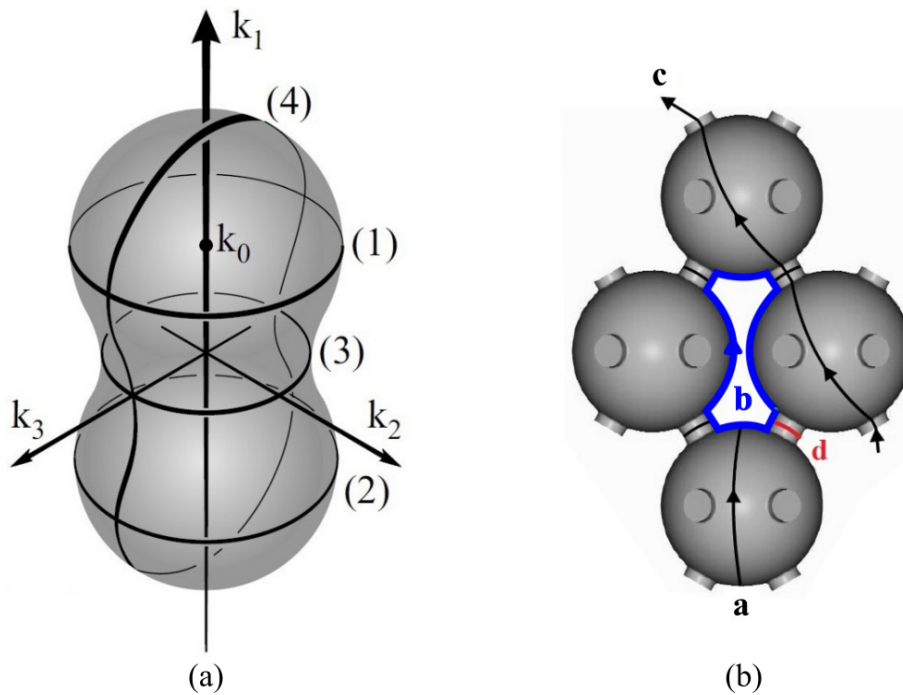


Abbildung 5: Komplexere Fermiflächen [46]

- a) Hantelförmige Fermifläche mit möglichen Umläufen um die Extremlflächen 1-4;
- b) Quasi unendlich große Fermifläche durch Verbund der Teilflächen über die Brillouin-Zonen. Umlauf b (blau) stellt eine sog. Lochbahn dar, bei der nicht Elektronen, sondern Löcher den Frequenzbeitrag liefern. Zur besseren Sichtbarkeit in Rot eingezeichnet ist Umlauf d. c dagegen stellt einen nicht geschlossenen Umlauf dar und trägt nicht zu den Oszillationen bei

Untersuchung einer möglichst reinen Probe, denn in der Tat spielt die Reinheit eine tragende Rolle. Schon 1936 konnten Uddin und Shoenberg zeigen, wie bereits eine Zugabe von 0.0018% Tellur oder 0.013% Blei ¹⁵ die Oszillationen von vorher hochreinem Bismut massiv beeinflussen [48] und für 0.009% Tellur bzw. 0.08% Blei komplett verschwinden lassen. Weitere Untersuchungen von Shoenberg zeigten, dass jedoch auch Messungen an hochreinem Bismut zwar gut, aber dahingehend nicht perfekt mit der Theorie von Landau übereinstimmten, dass die Abnahme der Oszillationen mit steigender Temperatur nicht so schnell wie erwartet von statten ging [49]. 1952 konnte Dingle zeigen, dass Elektronenstreuung eine Verbreiterung der einzelnen Landauniveaus zur Folge hat [50], was sich im Endeffekt wie eine

¹⁵Ohne Angabe, ob Massen- oder Atomprozent

Temperaturerhöhung x um die absolute Temperatur T_{real} äußert.

$$T = T_{\text{real}} + x \quad (23)$$

Je mehr Streuzentren innerhalb des gemessenen Materials, d.h. je mehr Defekte, Verunreinigungen etc. enthalten sind, desto größer ist der Betrag von x , im Weiteren als **Dingle-Temperatur** oder T_{D} bezeichnet und bietet damit eine Möglichkeit, mit Hilfe der Quantenoszillationen die Reinheit und damit Qualität verschiedener Proben quantitativ zu vergleichen. **Je niedriger T_{D} , desto niedriger die Streurate und desto höher die Probenqualität.** Palin konnte 1972 zudem an Quecksilber, welches eine Debye-Temperatur von nur 70 K aufweist, zeigen, dass T_{D} trotz der temperaturbedingt zunehmenden Elektron-Phonon-Streuung wider Erwarten nahezu konstant und temperaturunabhängig ist [51].

Nach der Lifshitz-Kosevich-Formel [52]

$$A_i \propto B^{\frac{1}{2}} \left| \frac{\partial^2 S_i}{\partial k_i^2} \right|^{-\frac{1}{2}} R_{\text{T}} R_{\text{D}} R_{\text{S}} \quad (24)$$

hängt die Amplitude direkt vom Magnetfeld, der Krümmung der Fermifläche und den drei Faktoren R_{T} , R_{D} und R_{S} ab. Relevant für die folgenden Ausführungen und die spätere Auswertung der Messergebnisse sind dabei $B^{\frac{1}{2}}$, R_{T} und R_{D} .

R_{T} ist der sog. Dämpfungsfaktor der Temperatur [42], definiert als

$$R_{\text{T}} = \frac{\alpha m^* \frac{T}{B}}{\sinh(\alpha m^* \frac{T}{B})} \quad (25)$$

und beschreibt den Einfluss der Temperatur auf die Oszillationsamplitude, vorausgesetzt, das Magnetfeld ist konstant. Wie später zu sehen (s. Kap. 6.6), wird R_{T} direkt genutzt, um m^* der jeweiligen Frequenz zu bestimmen.

$$R_{\text{D}} = \exp(-\alpha m^* \frac{T_{\text{D}}}{B}) \quad (26)$$

beschreibt den durch Streuung verursachten und die Dingle-Temperatur T_{D} beschriebenen zusätzlichen Dämpfungsterm. α und m^* sind definiert als:

$$\alpha = \frac{2\pi^2 m_0 k_{\text{B}}}{e\hbar} \approx 14.69 \text{ T/K und } m^* = \frac{m}{m_0}$$

Mit m^* , bestimmt über Gl. 25, lässt sich zur Bestimmung von T_{D} folgender Zusammenhang von Amplitude und angelegtem Magnetfeld B herleiten, vorausgesetzt, die Temperatur ist konstant

$$A(B) = \text{const} \cdot B^{\frac{1}{2}} R_{\text{T}} R_{\text{D}} = \text{const} \cdot B^{-\frac{1}{2}} \cdot \alpha m^* T \cdot \frac{\exp(-\alpha m^* \frac{T_{\text{D}}}{B})}{\sinh(\alpha m^* \frac{T}{B})}$$

$$A(B) = \text{const} \cdot B^{-\frac{1}{2}} \frac{\exp(-\alpha m^* \frac{T_{\text{D}}}{B})}{\sinh(\alpha m^* \frac{T}{B})} \quad (27)$$

Über eine Isolierung des Exponentialterms und Logarithmieren beider Seiten

$$\ln(AB^{\frac{1}{2}} \sinh(\alpha m^* \frac{T}{B})) = \text{const} - \alpha m^* T_{\text{D}} * B^{-1} \quad (28)$$

ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit dem inversen Magnetfeld B^{-1} , aus dessen Steigung T_{D} bestimmt werden kann. Diese Auftragung wird auch als Dingle-Auftragung bezeichnet¹⁶.

¹⁶Aus dem englischen *Dingle-Plot*

3. Charakterisierungsmethoden

3.1. DTA - Referenzmessungen

Das Funktionsprinzip einer DTA wurde bereits in Kap. 2.2 erläutert. Das hierfür verwendete Gerät war das Modell *STA 449 C Jupiter* der Firma Netzsch mit einem Typ-S Probenhalter (Pt10%/Pt-Rh). Sämtliche Experimente wurden unter einem konstanten Argonstrom (Linde, Argon 4.6; Reinheit $\geq 99.996\%$) von $30\text{--}50 \frac{\text{ml}}{\text{Min}}$ durchgeführt. das Tiegelmaterial war ausschließlich Al_2O_3 ($V \approx 0.35 \text{ ml}$). Zusätzlich waren die Tiegel bei allen Versuchen mit Deckeln aus dem gleichen Material lose verschlossen. Unter Benutzung eines Typ-S Probenhalters bietet das Gerät eine Maximaltemperatur von 1650°C bei einer maximalen Heizrate von $20 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$. Die genauen Versuchsparameter sind den entsprechenden Kapiteln und Versuchsbeschreibungen zu entnehmen.

3.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

Aufgrund der Periodizität innerhalb eines Kristallgitters und der damit verbundenen parallelen Anordnung identischer Netzebenen in regelmäßigen Abständen d können einfallende Röntgenstrahlen einer definierten Wellenlänge λ konstruktiv miteinander interferieren, vorausgesetzt, sie fallen im passenden Winkel θ ein. Der Zusammenhang zwischen Netzebenenabstand, Wellenlänge und Einfallswinkel wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben [46], graphisch dargestellt in Abb. :

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (29)$$

$2d\sin\theta$ entspricht hierbei dem Gangunterschied zweier, parallel einfallender Strahlen und muss einem Vielfachen n der Wellenlänge λ entsprechen.

Ein Großteil der Messungen wurde unter Verwendung eines Diffraktometers des Modells *Miniflex 600* der Firma *Rigaku* durchgeführt mit einer Cu-Röntgenröhre mit einer Maximalleistung von 600 W bei $U_{\text{Max}} = 40 \text{ kV}$ und $I_{\text{Max}} = 15 \text{ mA}$. Cu- k_β -Strahlung wird hierbei mit einem Ni-Filter unterdrückt. Die Detektion erfolgt mit einem NaI(Tl)-Detektor. Der mögliche Bereich der Messung umfasst $+2^\circ$ bis $+145^\circ$ [53]. Alle Proben wurden fein gemörsert und mit einer geringen Menge Vakuumfett auf einem 0 - Hintergrund-Siliziumprobenhalter verteilt. Zusätzlich wurde der Probenhalter während einer jeden Messung kontinuierlich gedreht. Die vorläufige Datenauswertung, insbesondere Phasenanalyse geschah mit dem Programm PDXL 2,

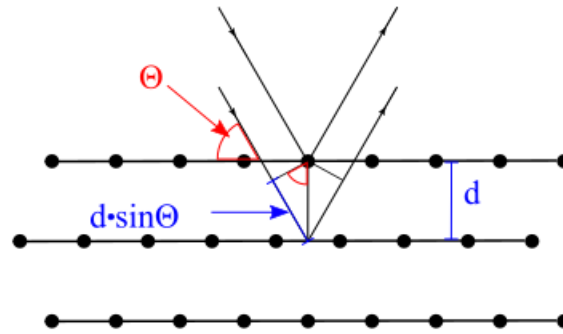


Abbildung 6: Graphische Darstellung der Bragg-Bedingung. Diese gibt den Zusammenhang der einfallenden Wellenlänge λ , des Einfallswinkels θ und des Netzebenenabstands d der betrachteten Ebenenschar wieder

ebenfalls von Rigaku. Weitere Messungen (s. Abb. 83) wurden an einem *Empyrean Series 2* der Firma *PANalytical* durchgeführt.

3.3. Laue - Einkristallorientierung

Anders als in der Röntgendiffraktion an Pulverproben, welche monochromatische Röntgenstrahlung voraussetzt, wird im Laue-Verfahren an Einkristallen weiße Röntgenstrahlung, d.h. Röntgenstrahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum verwendet¹⁷. Grund hierfür ist die diskrete und damit begrenzte Menge an Bragg-Ebenen, an welchen Beugung stattfinden kann, sollte nur eine Wellenlänge in einer Einfallsrichtung verwendet werden. Dies hat zur Folge, dass es „für eine fixierte Wellenlänge der Röntgenstrahlung sowie eine fixierte Einfallsrichtung relativ zu den Kristallachsen im allgemeinen nicht [zu] erwarten [ist], Reflexe zu beobachten“ [46]. Wie schon die Bragg-Gleichung (Gl.)29 zeigt, müssen Netzebenenabstand, Wellenlänge und Einfallswinkel zusammenpassen, um konstruktive Interferenz zu bewirken. Die Verwendung eines Wellenlängenspektrums, das sich von λ_1 bis λ_2 erstreckt, ermöglicht somit eine Beugung an allen Ebenen mit Abstand $d > d_1$ und $d < d_2$. Auf diese Weise werden für eine größere Anzahl an Gitterebenscharen die Kriterien für konstruktive Interferenz erfüllt und es kann eine Vielzahl an Reflexen beobachtet werden. Das sich ergebende Beugungsbild spiegelt dabei die Symmetrie der Kristallrichtung wieder, welche parallel zum einfallenden Strahl liegt. Fällt der Röntgenstrahl bspw. parallel zu einer vierzähligen Hauptachse, so weist auch das Beugungsbild diese Sym-

¹⁷Der Minimalwert λ_{Min} des Spektrums ist über die angelegte Beschleunigungsspannung U_{Acc} definiert

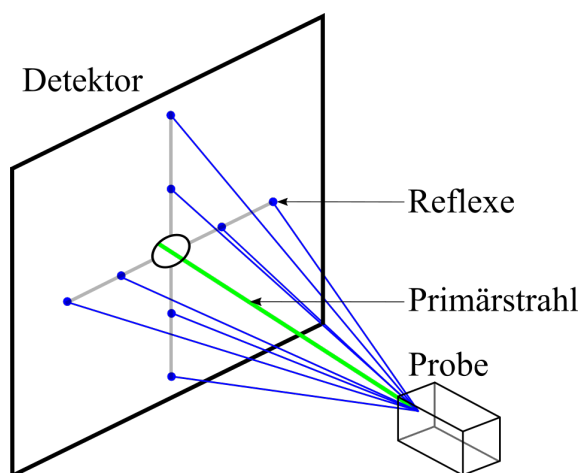


Abbildung 7: Laue-Beugung in Reflexion mit skizzierten 4-zähligen Beugungsmustern

metrie auf und bietet damit die Möglichkeit, die makroskopische Orientierung eines Einkristalls zu bestimmen.

Sämtliche Aufnahmen wurden im Zuge dieser Arbeit in Reflexion unter Nutzung eines *PW 1830 Generator* der Firma *Philips* mit einer W-Röntgenröhre aufgenommen, einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 15 \text{ kV}$, einer Stromstärke I von 30 mA und einer Belichtungszeit von 1800 s aufgenommen. Die Detektion erfolgte über eine CCD-Kamera der Firma *Photonic Science*.

Theoretisch zu erwartende Beugungsbilder wurden unter Verwendung der Programme *CrystalMaker 10* und *SingleCrystal 3* der Firma *CrystalMaker Software Ltd.* erzeugt.

3.4. ICP-OES - Chemische Analyse

Die *Inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy* fußt auf der Verdampfung, Dissoziation, Anregung und Ionisation eines zu untersuchenden Proben-aerosols und dem damit verbundenen charakteristischen Emissionsspektrum atomarer und ionischer Linien der enthaltenen Elemente. Hierfür wird ein Gas, häufig Argon, durch ein Hochfrequenzfeld induktiv auf bis zu 10000 K geheizt. Das Aerosol wird anschließend zerstäubt und durch das ionisierte Gas geleitet. Die Verweildauer des Aerosols von ca. 1 ms innerhalb des Gasplasmas erwirkt einen effektiven Energietransfer vom Plasma hin zum Aerosol, wodurch auch das Aerosol auf bis zu 8000 K geheizt wird [54]. Die auftretenden charakteristischen Linien ermöglichen

qualitative und durch eine vorherige Kalibrierung mit Standardaerosolen bekannter Konzentration quantitative Rückschlüsse auf die vorhandenen Elemente.

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden an einem *Vista-PRO Simultaneous ICP-OES* der Firma *Varian* durchgeführt. Messkalibrierungen für quantitative Auswertungen wurden mit Elementstandards (Thermo Fisher) durchgeführt. Zur Bestimmung des Palladium-Bismut-Verhältnisses wurden die entsprechenden Standards in den Konzentrationen 25 mg/l und 50 mg/l verwendet, zur Bestimmung des Eisengehalts wurde eine Konzentration von 2 mg/l und 4 mg/l verwendet. Darüber hinaus wurde zwischen jeder Probe eine Leermessung durchgeführt, um die relevanten Teile der Messapparatur von Rückständen zu reinigen und Verfälschungen der anschließenden Messungen zu vermeiden. Die Proben wurden durchweg in Königswasser aufgelöst.

3.5. Magnetisierung

Magnetisierungsdaten wurden unter Verwendung eines *MPMS-3* und eines *PPMS* der Firma *Quantum Design* aufgenommen. Beide Systeme wurden dabei mit einer sog. VSM-Option bzw. im VSM-Modus (Vibrating Sample Magnetometer) betrieben. Herzstück dieser Messungen ist ein Gradiometer erster Ordnung [55] im PPMS (s. Abb.8(a)) und ein Gradiometer zweiter Ordnung [56] im MPMS (s. Abb.8(b)). Im VSM-Modus wird die Probe in der Spule zentriert und mit einer festen Frequenz (40 Hz) und Amplitude (1–3 mm) auf und ab bewegt. Diese Bewegungen haben einen induzierten Strom in der Spule zur Folge, welcher direkt proportional zur lokalen Veränderung des magnetischen Flusses in der Spule ist [56] und damit direkt mit dem magnetischen Moment der Probe zusammenhängt. Während das PPMS dieses Signal direkt über einen Lock-In Verstärker aufnimmt, ist das Gradiometer im MPMS zusätzlich induktiv mit einem SQUID (*Superconducting quantum interference device*) gekoppelt, welches als hochsensitiver Strom-Spannung-Umwandler fungiert. Eine Rückkopplung vom SQUID hin zum Gradiometer gleicht den dort induzierten Strom aus. Dieser Rückkopplungsstrom bildet in diesem Fall das eigentliche Messsignal [57]. Sämtliche Bauteile der Gradiometer sind aus einem supraleitenden Material, welches zur Messung unterhalb seiner Sprungtemperatur gehalten wird.

Aufgrund der äußerst hohen Sensitivität des SQUIDS bietet das MPMS nur ein Maximalfeld von 7 T, während das PPMS 14 T bietet.

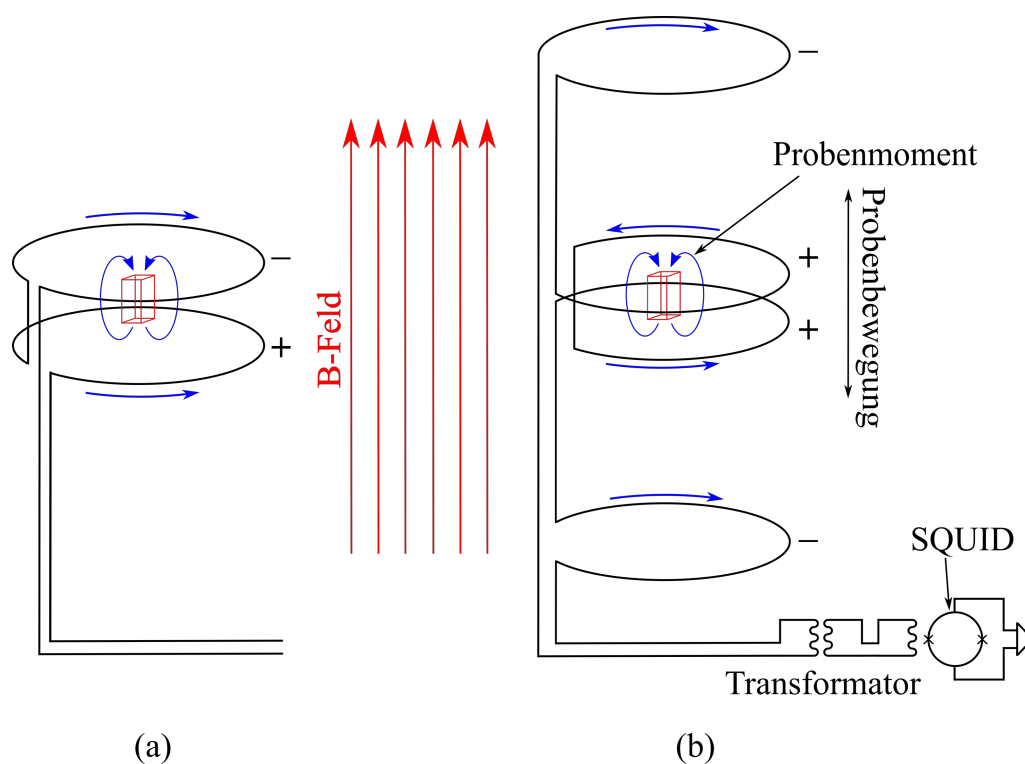


Abbildung 8: Aufbau der Messspulen für die Magnetisierungsmessungen
 a) Gradiometer 1ter Ordnung (PPMS), erstellt nach [58]
 b) Gradiometer 2ter Ordnung (MPMS) mit gekoppeltem SQUID, erstellt nach [57] und [59]

4. Aufbau und Merkmale der Apparaturen

Im Zuge dieser Arbeit wurden zweierlei Modelle vertikaler Röhrenöfen für Detektion und Züchtung verwendet, beide speziell für diesen Zweck konstruiert von der Dresdner Firma *SciDre* (*Scientific Instruments Dresden*). Modell I war hierbei ein Versuchsmodell zur Durchführung von Tests zur grundsätzlichen Funktionalität des erdachten Detektionsprinzips an verschiedenen Testlegierungen, dem sukzessiven Verbessern des Gesamtaufbaus und von ersten Züchtungsversuchen. Darauf aufbauend wurde das Modell II konstruiert, was auch grundlegender Bestandteil des mit dieser Arbeit verbundenen ZIM-Projektes (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand) war. Das verwendete Tiegelmaterial war ausschließlich Al_2O_3 . Der Lock-In Verstärker war das Modell *MFLI 500 kHz* der Firma *Zurich Instruments*. Eine Ausnahme bilden die gezeigten Messungen an NiBi, PdBi und MnBi in Kap. 5.1, bei welchen das Modell *7280 DSP* der Firma *Perkin & Elmer* zum Einsatz kam.

4.1. Lock-In-Verstärker

Das primär verwendete Gerät wurde mit dem in Abb. 9 gezeigten Messaufbau verwendet. Hierbei werden Koaxialkabel am Verstärker mit den Anschlüssen **Output V+** und **Input V+** bis zum Ofen geführt und dort mit einem Koaxialteiler verbunden, welcher die Außen- und Innenleiter jeweils zu einem zusammenfasst. Über ein T-Stück werden dann Außen- und Innenleiter von der Koaxialform in zwei einzelne Stränge geteilt und mit jeweils einem der Metallstäbe (Wolfram oder Molybdän) verbunden. Diese führen in den Ofen und sind mit der in Kap. 4.4.2 gezeigten Methode mit dem Messdraht verbunden. Das zugehörige Schaltbild ist ebenfalls in Abb. 9 abgebildet. Der hierbei dem Anschluss Output V+ vorgeschaltete Widerstand beträgt $50\ \Omega$ und ist fest im Gerät verbaut. Die standardmäßig angelegte Spannung U_{out} betrug $0.5\ \text{V}_{\text{pk}}/0.3536\ \text{V}_{\text{rms}}$ ¹⁸. Der fließende Erregerstrom errechnet sich nach:

$$I(T) = \frac{U_{\text{out}}}{R(T) + R_{\text{vor}}} \quad (30)$$

Daraus wird ersichtlich, dass der zu messende Widerstand $R(T)$ den Erregerstrom selbst beeinflusst. Um eine zu starke Verringerung des Stroms zu vermeiden, wurde

¹⁸ V_{pk} : Volt-Peak steht für die Maximalamplitude

V_{rms} : Volt-root-mean-square steht für den Effektivwert/Quadratisches Mittel;

$U_{\text{rms}} = U_{\text{pk}}/\sqrt{2}$

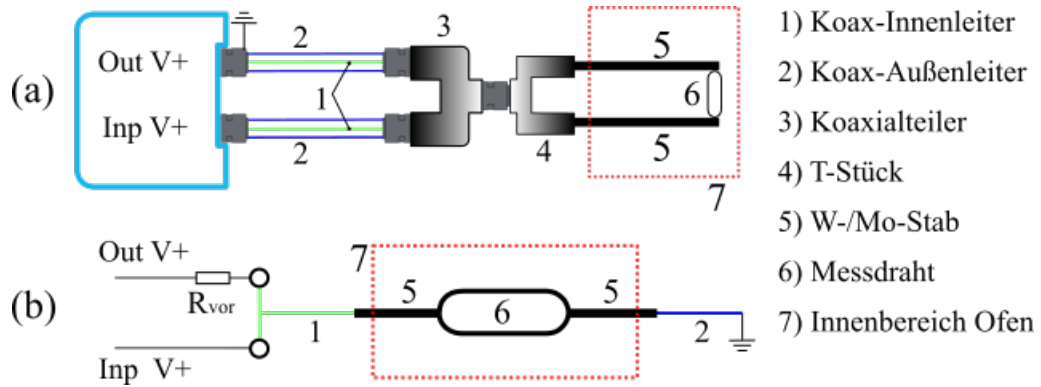


Abbildung 9: Messaufbau des Lock-In-Verstärkers *MFLI 500kHz* der Firma *Zurich Instruments*;

a) Komprimierte Skizze des realen Aufbaus

b) Schaltskizze des Aufbaus mit $R_{\text{Vor}} = 50 \, \Omega$

Zur besseren Übersicht sind die sich jeweils entsprechenden Teile in (a) und (b) gleichfarbig gekennzeichnet

daher der Drahtwiderstand bei Raumtemperatur deutlich kleiner als der Vorwiderstand gehalten. Für die an Input V+ gemessene Spannung U_{in} folgt:

$$U_{\text{in}} = I(T) \cdot R(T) = \frac{U_{\text{out}}}{R(T) + R_{\text{vor}}} \cdot R(T) \quad (31)$$

Der auftretenden Nicht-Linearität zwischen Widerstand und gemessener Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur konnte keine deutlich negative Auswirkung zugeschrieben werden. Ein zusätzlicher Widerstand um R_{vor} deutlich zu Erhöhen und die Nicht-Linearität zu verringern wurde nicht in die Schaltung eingebaut. Standardmäßig wurde mit einer Ausleserate von 26.16 Punkten pro Sekunde ausgelesen.

4.2. Modell I

4.2.1. Gesamtaufbau

Dieser Ofen weist eine Reaktionskammer aus Quarzglas auf ($t = 2.5 \, \text{mm}$, $d = 50 \, \text{mm}$, $l = 350 - 360 \, \text{mm}$), welche im gleichen Abstand zu den Rohrenden mit einem Heizdraht umwickelt ist ($d = 1 \, \text{mm}$, $l_{\text{Wicklung}} = 180 \, \text{mm}$). Beide Enden des Quarzrohrs sind in einem Stahlflansch befestigt und mit einem O-Ring (FKM 80A) abgedichtet. Der untere Flansch ist mit einer Pumpe und einer Schutzgasversorgung verbunden.

Parallel dazu ist der Obere mit einem Flanschdeckel verschlossen, welcher insgesamt 3 Durchführungen aufweist. Der Aufbau verfügt über zwei Thermoelemente, von denen eines von oben (s. Fig. 10 \rightarrow T1), das Zweite von unten in die Heizzone bis auf Höhe des Tiegels reicht (s. Fig. 10 \rightarrow T2). Der Tiegel ist auf T1 platziert, dessen Spitze für diesen Zweck um 180° nach oben gebogen ist. Der nach oben gerichtete Teil von T1 ist dabei 60–80 mm lang. Seitlich stabilisiert wird der Tiegel durch eine ebenfalls auf T1 platzierte Halterung. Die Länge des Thermoelements und die Durchführung im oberen Flanschdeckel erlauben eine genaue Positionierung des Tiegels, welche für sämtliche Versuche unterhalb des Zentrums der Heizzone war. Auf diese Weise konnte über den vertikalen Temperaturgradienten dafür gesorgt werden, dass der kälteste Teil des Tiegels stets der Tiegelboden war. Dieser Gradient erreicht aufgrund der dünnen Ofenisolation im Maximalfall bis zu $20 \frac{^\circ\text{C}}{\text{cm}}$ im Bereich von Tiegelboden bis Tiegeldeckel. Die Maximaltemperatur des Ofens beläuft sich auf 1000°C . Alle Versuche wurden unter Argonatmosphäre und einem Druck von ca. 500 mbar (RT) durchgeführt, was auch die Verwendung luftempfindlicher Proben erlaubte. Parallel zu T1 führen zwei massive Wolframstäbe ($d = 3 \text{ mm}$) durch den oberen Flansch bis in die Heizzone, mit welchen der elektrische Kontakt nach außen hergestellt wird (s. Kap. 4.2.2).

Der Einbau des Tiegels erfolgt, indem der Einsatz des Ofens, bestehend aus oberem Flanschdeckel, Hitzeschilden, Wolframstäben und T1 aus dem Ofen genommen und auf einer externen Halterung platziert wird. Nach Befüllen und Befestigung des Tiegels auf T1 wird der gesamte Einsatz wieder in den Ofen eingeführt.

4.2.2. Messaufbau

Der Tiegel ist auf der nach oben zeigenden Spitze von T1 platziert. Seitlich wird der Tiegel durch eine Halterung aus Al_2O_3 stabilisiert. Diese ist auf T1 befestigt und besteht aus einer Bodenplatte und vier seitlichen Armen im Winkel von 90° . Jeder Arm hat hierbei einen nach innen ragenden Abstandshalter. Da T1 etwa 3 mm in die Halterung hineinragt, besteht zwischen Tiegel und Halterung kein Berührungspunkt bis auf die Abstandshalter, womit eine übermäßige Wärmeabfuhr durch die Halterung vermieden werden soll. Zwischen den Armen der Halterung hindurch werden die losen Drahtenden zu den Kontakten der Zuleitungen geführt (s. Kap. 4.4.2). Der Tiegel ist mit einem Deckel lose verschlossen, auf welchem für jeden Versuch ein Stück frische Zirkonfolie als Reaktionspunkt für Restsauerstoff platziert wird, um die Probe zusätzlich vor Oxidation zu schützen.

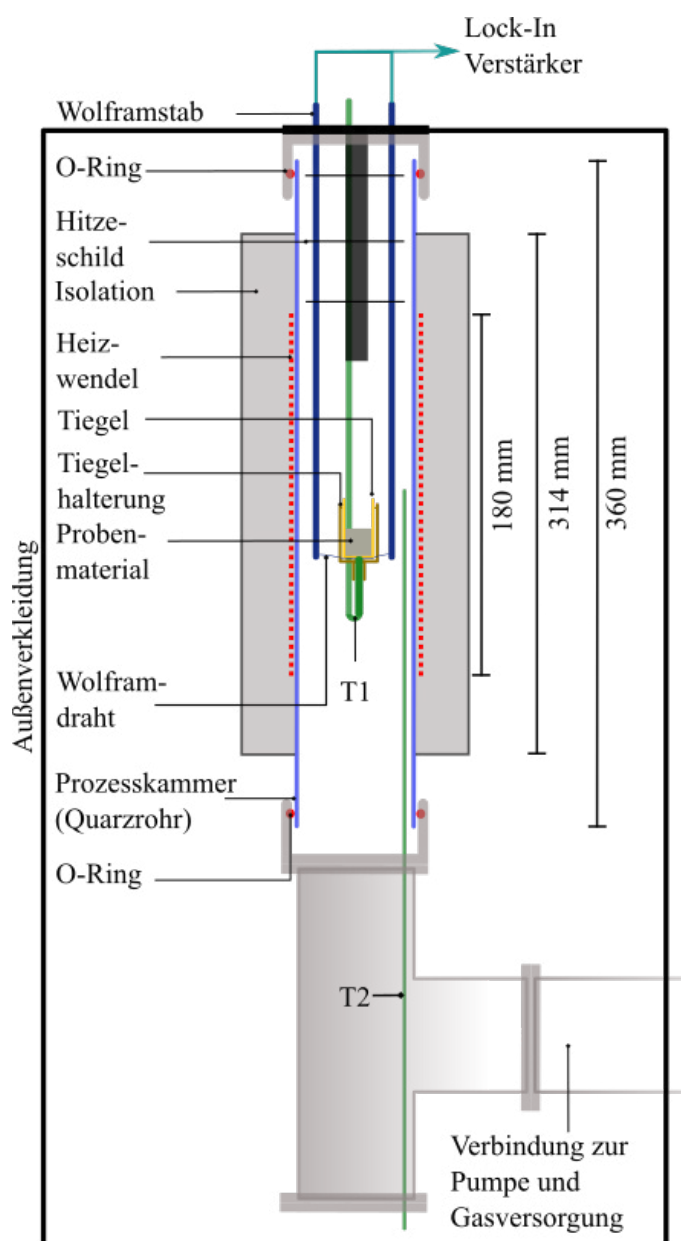


Abbildung 10: Gesamtaufbau von Modell I, nicht maßstabsgetreu

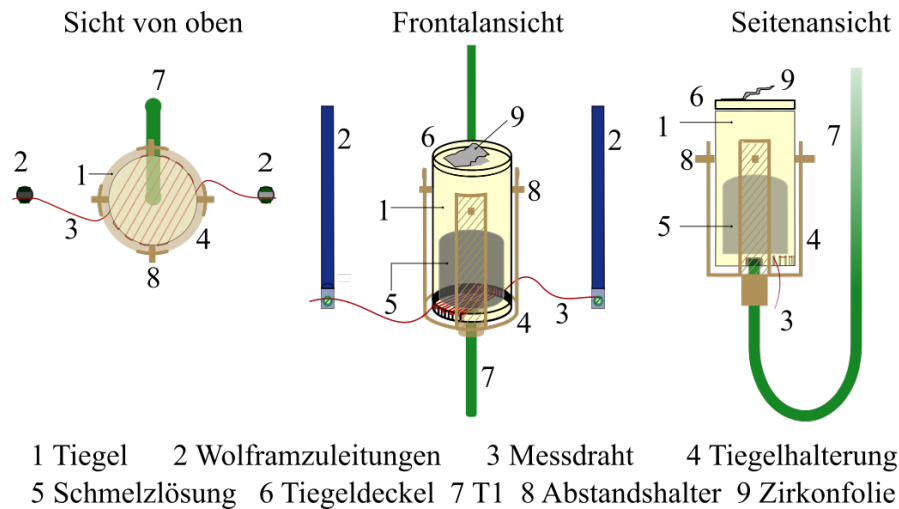


Abbildung 11: Messaufbau auf Tiegelhöhe in Modell I

4.2.3. Heizung

Modell I wurde im Laufe dieser Arbeit mit zwei verschiedenen Arten der Heizung betrieben. Die grundlegende Art der Heizung zu Beginn wurde von der Firma SciDre beim Bau des Ofens selbst implementiert und lies ausschließlich einfache lineare Heiz- und Kühlverläufe zu. Um Anomalien hervorgerufen durch die Schmelzlösung zumindest im Abkühlen zu detektieren, konnte die Ofenheizung ausgeschaltet werden. Mit dieser Methode wurden die Daten aus Kap. 4.5 und Kap. 5.1 aufgenommen, weshalb dort ausschließlich Abkühlverläufe zu sehen sind. Im Aufheizen dagegen war ein derartiges Vorgehen nicht möglich und sämtliche Anomalien wurden durch die erzwungene Linearität des Heizverlaufs kompensiert.

Um die Detektion auch im Aufheizen zu ermöglichen, wurde eine zweite Art der Heizung implementiert. Diese sah eine Heizung vor, welche sich nicht mehr an einem vorgegebenen, linearen Temperaturverlauf orientiert, sondern mit einer vorgegebenen Periode regelmäßige Heizpulse verwendet (z.B. alle 10 Sekunden ein Heizpuls mit einer Dauer von 1200 ms)¹⁹. Der Zeitpunkt eines jeden Pulses wird aufgezeichnet. Eine solche Art der Heizung hatte zwar auf der einen Seite einen gekrümmten Temperaturverlauf zur Folge, schloss jedoch jegliche Kompensation einer Anomalie nahezu aus, da kein bestimmter Temperaturverlauf mehr erzwungen wurde. Darüber hinaus konnten die Heizpulse als Orientierungshilfe dienen, da jede Anomalie, die

¹⁹Hierbei sei angemerkt, dass für die Ofenheizung dieses Modells generell nur „An“ und „Aus“ möglich ist, d.h. 0% oder 100% Heizung. Daher waren auch die linearen Verläufe grundsätzlich mit Pulsen erreicht worden, jedoch mit unregelmäßiger Länge und Periode

außerhalb der Pulsperiode lag, nicht von der Heizung hervorgerufen werden konnte. Auf diese Art wurden Teile der Kurven aus Kap. 6 (s. z.B. Abb. 50) aufgenommen. Anschließende Züchtungen mit linearen Temperaturverläufen wurden weiterhin mit darauf angepassten Pulsen erreicht.

4.3. Modell II

4.3.1. Gesamtaufbau

Das zweite Ofenmodell besitzt eine Reaktionskammer aus Aluminiumoxid ($t = 5$ mm, $d = 75$ mm, $l = 520$ mm). Im Gegensatz zu Modell I ist diese Reaktionskammer am oberen Ende geschlossen. Ca. 34 mm unterhalb des oberen, geschlossenen Rohrendes beginnt die Wicklung des Heizdrahts ($d = 1$ mm, $l_{\text{Wicklung}} = 180$ mm). Das untere Rohrende ist in einem Stahlflansch befestigt und mit einem O-Ring (O-Ring 1, FKM 80A) abgedichtet. Dieser Flansch ist auf einem Stahlsockel befestigt und diese Verbindung ebenfalls mit einem O-Ring abgedichtet (O-Ring 2, FKM 80A). In diesem Sockel ist die Halterung der Hitzeschilde verankert, wie auch die Durchführung der Molybdänzuleitungen und von T1. Die Verwendung von Zuleitungen aus Molybdän statt seines höheren Homologen Wolfram (s. beide Metalle im Vergleich in Tab. 3) begründet sich daher, dass Molybdän leichter mechanisch zu bearbeiten (s. Tab. 3 \rightarrow Niedrigerer HV -Wert ²⁰) und gleichzeitig weniger anfällig für Sprödbrüche während der Bearbeitung ist (s. Tab. 3 \rightarrow Niedrigerer Wert des E -Moduls). Gleichzeitig weist es ebenfalls eine hohe thermische Stabilität bei gleichzeitig vergleichbarem spezifischem Widerstand auf. Die Bearbeitung selbst wird in Kap. 4.4.2 beschrieben.

Anders als in Modell I wird das zweite Thermoelement nicht in die Probenkammer geführt, sondern reicht durch die Wärmeisolation von außen an die Heizwendeln. Damit nimmt es primär eine sicherheitstechnische Rolle ein, während es für die tatsächliche Temperatursteuerung kaum relevant ist. T1 ist standardmäßig ein Typ-N-Thermoelement (NiCrSi-NiSi), T2 dagegen Typ-S (PtRh90/10-Pt100%). Eine Aufrüstung von Typ-N auf Typ-S ist prinzipiell möglich.

Der Tiegel wird wie in Modell I direkt auf T1 platziert und so positioniert, dass sein Boden den kältesten Punkt darstellt. Aufgrund der dickeren Isolierung beläuft sich der T-Gradient im Bereich des Tiegels auf ca. $5\text{--}10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{cm}}$ (gemessen bei 700°C und

²⁰Der Zusammenhang von leichterer Bearbeitbarkeit und niedrigerer Härte gilt zumeist, hat jedoch Ausnahmen [60]

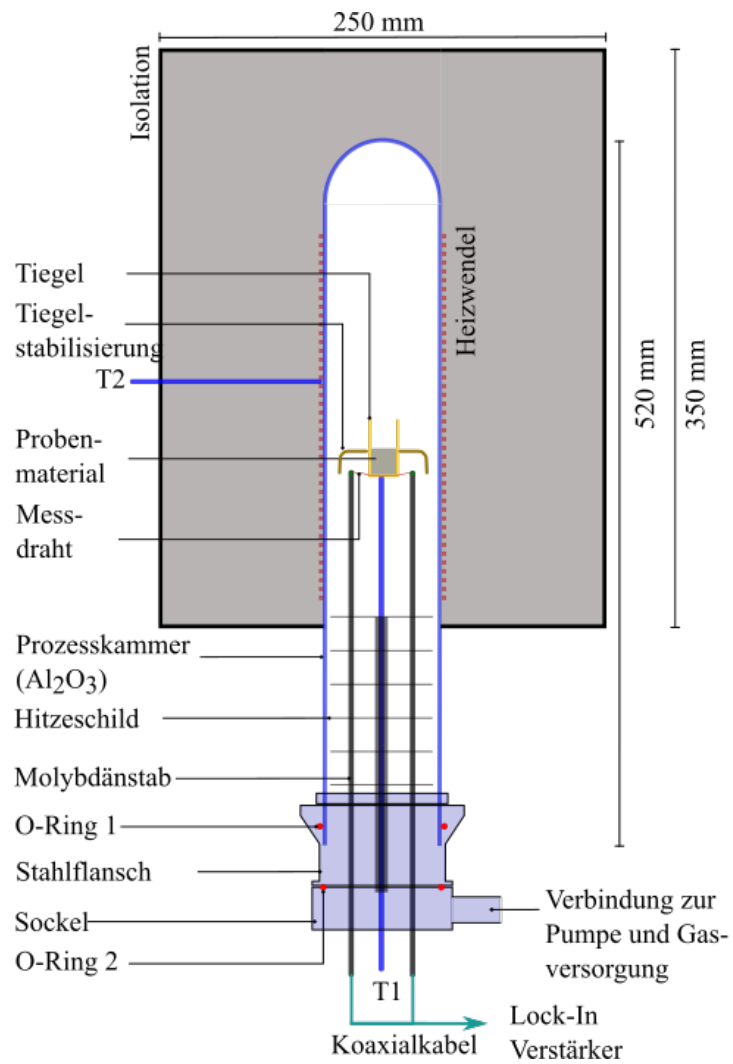


Abbildung 12: Gesamtaufbau von Modell II, nicht maßstabsgetreu

	Schmelzp. T_m	Spez. Widerstand ρ (RT)	Vickers-Härte HV	E-Modul E
M	2622°C	$5.47 \cdot 10^{-8} \Omega m$	200–250	325 GPa
W	3413°C	$5.39 \cdot 10^{-8} \Omega m$	360–500	411 GPa

Tabelle 3: Relevante Materialparameter von Molybdän und Wolfram (T_m , ρ [61], HV , E [62]). Die Vickers-Härte bezeichnet hierbei den über die Vickers-Härteprüfung ermittelten Wert [63]. Der E-Modul beschreibt den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung im Zugversuch, d.h. die Steigung im linearen Bereich mit der Dehnung als Ordinate und Spannung als Abszisse. Je größer der E-Modul, desto steifer das Material [60]

1100°C). Die Maximaltemperatur des Ofens beträgt für T1 auf 1300°C. Parallel zu T1 reichen die Molybdänzuleitungen ebenfalls bis auf die Höhe des Tiegelbodens, um den elektrischen Kontakt nach außen herzustellen (s. Kap. 4.3.2). Sämtliche Versuche wurden unter Argonatmosphäre bei einem Druck von ca. 390 mbar (RT) durchgeführt. Der Einbau des Tiegels erfolgt, anders als in Modell I, nicht über einen Ausbau der Tiegelhalterung aus der Probenkammer, sondern ein Anheben der gesamten Probenkammer. Hierzu wird die Verbindung zwischen Flansch und Sockel gelöst und die Probenkammer mitsamt Isolation und Flansch soweit nach oben geschoben, dass das untere Ende des Flansches oberhalb des Tiegels liegt. Dies erleichtert den Einbau des Tiegels, ebenso wie das Nachfüllen des Tiegels, sollte die Konzentration der Schmelzlösung nach einem Prozess verändert werden, da der Tiegel und die elektrischen Kontakte selbst unbewegt bleiben.

4.3.2. Messaufbau

Der Tiegel ist wie schon in Modell I direkt auf T1 platziert, um möglichst genaue Temperaturdaten vom kältesten Tiegelpunkt zu erhalten. Im Gegensatz zu Modell I werden die Zuleitungen und T1 von unten in die Probenkammer geführt. Vorteilhaft ist hierdurch, dass T1 nicht mehr nach oben gebogen werden muss und somit nicht mehr einmal komplett durch die Heizzone geführt wird. Seitlich wird der Tiegel dabei von einem Teller aus Al_2O_3 mit zentralem Loch stabilisiert. Der Teller selbst liegt auf drei Al_2O_3 -Stangen auf (der Übersichtlichkeit halber nicht in Abb. 12 abgebildet), welche wie die Molybdänzuleitungen und T1 im Stahlsockel befestigt sind, jedoch nicht nach außen reichen. Auf dem Teller werden für jeden Versuch frische Stücke Zirkonfolie als Reaktionspunkte für Restsauerstoff platziert.

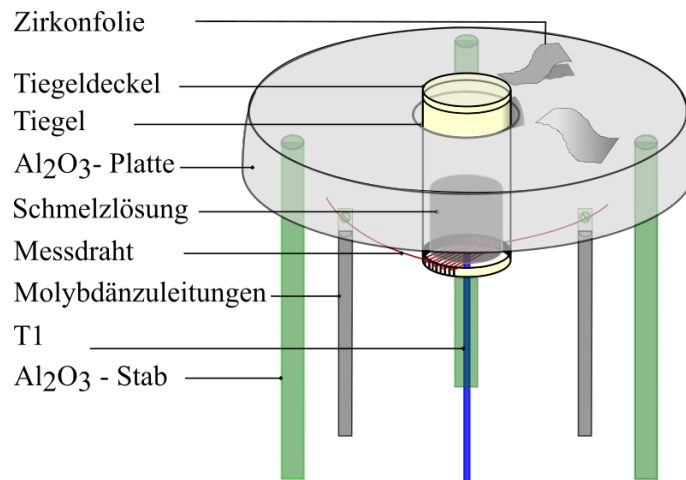


Abbildung 13: Messaufbau auf Tiegelhöhe in Modell II

4.3.3. Heizung

Modell II verfügt über ein Netzteil mit einer Maximalleistung von 2400 W, aufgeteilt auf eine maximale Spannung von 30 V und eine maximale Stromstärke von 80 A. Diese lassen sich explizit einstellen und bieten somit anders als Modell I auch Heizleistungen zwischen 0% und 100%. Dies wird dahingehend genutzt, dass zur Detektion im Aufheizen über sog. Heizleistungsplateaus geheizt wird. Dies sieht die Vorgabe einer konstanten Stromstärke bis zum Erreichen einer bestimmten Temperatur vor. An diesem Punkt wird die Stromstärke erhöht und wieder bis zum Erreichen der nächsten Temperaturschwelle konstant gehalten. Die Temperaturschwellen, d.h. die Heizplateaus liegen standardmäßig 150°C auseinander. Die Erhöhung der Stromstärke erfolgte standardmäßig in 3 A-Schritten, beginnend bei 25 A bei Raumtemperatur ²¹.

Hintergrund dieser Art der Heizung war die dickere Isolation des Ofens auf der einen und die verbauten Materialien auf der anderen Seite. Das Einstellen einer von Beginn an konstanten Stromstärke, welche für bis zu 1300°C ausreicht, im Extremfall bei Raumtemperatur, hätte bei niedrigeren Temperaturen so hohe Heizraten zur Folge gehabt, dass eine Zerstörung von Heizwendel und/oder Probenkammer riskiert worden wäre. Dies war somit ausgeschlossen. Die dicke Isolation hatte gleichzeitig ein trägeres Verhalten des Ofens zur Folge, wodurch hohe Heizraten allein mit gepulstem Heizen ebenfalls nur schwer realisierbar gewesen wäre.

²¹Die Möglichkeit, die 25 A Startstromstärke zu verändern, ist bereits implementiert, eine Veränderung der 3 A-Schritte und der 150°C -Abstände nicht. Grundsätzlich ist dies jedoch möglich

Die Heizung über feste Plateaus hat einen regelmäßigen Heizverlauf zur Folge, welcher nur durch die vorgegebenen Umstellungen der Stromstärke alle 150°C unterbrochen wird. Die Absolutwerte der Plateaus werden zu Anfang jedes Versuchs festgelegt, indem die angenommene Temperatur eines relevanten Phasenübergangs eingegeben wird. Anhand dieser werden die Plateaus so gesetzt, dass diese Temperatur genau $\pm 75^\circ\text{C}$ zwischen zwei benachbarten Plateaus liegt²². Auf diese Weise ermöglicht der Ofen grundsätzlich die Detektion von Abweichungen im Spannungssignal, welche durch Schmelz- und Lösungsprozesse hervorgerufen werden.

Lineare Temperaturbereiche, d.h. Plateaus sowie lineare Kühl- und Heizschritte während der Züchtungsprozesse werden wie in Modell I über darauf angepasste Heizpulse geregelt.

4.4. Einzelkomponenten

4.4.1. Erweiterte Bodenkontaktierung der Tiegel

Zur Kontaktierung der Tiegel werden neun äquidistante Einsägungen ($b = 130\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$, $d = 1.36\text{ mm}$) im Boden des Tiegels vorgenommen. Aufgrund der Bodenstärke der standardmäßig verwendeten Al_2O_3 -Tiegel ($d \approx 1.9\text{ mm}$) beträgt die Sägetiefe ca. 1.8 mm. Die Sägearbeiten wurden zu Beginn mit einer Einzeldrahtsäge mit Diamantdraht (*Well 3032-4*) durchgeführt. Dies wurde später durch das *Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Wavering group* in Freiberg und das *Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP, Materialien und Prozesse* in Halle unter Benutzung von Violdraht-Diamantsägen übernommen. Zum Ende der Arbeit wurde eine neue Einzeldraht-Diamantsäge vom Typ *DWLS-650* der Firma *Didras GmbH* beschafft, wodurch diese Bearbeitung wieder selbst durchgeführt werden konnte.

In die Einsägungen wird der Messdraht mäandernd eingelegt, um eine möglichst große Fläche des Tiegels abzudecken. Durch deren Sägetiefe ist der Draht dabei nur ca. 0.1–0.2 mm von der Schmelzlösung entfernt, was eine hervorragende thermische Ankopplung ermöglicht. Zusätzlich wird in den Tiegelboden zentral ein Loch ($d = 2\text{--}3\text{ mm}$) gebohrt, jedoch nicht bis auf Sägetiefe. Der Tiegel wird auf T1 mit der Spitze des Thermoelements direkt im Bohrloch platziert. Hierdurch wird zum einen ein seitliches Verrutschen des Tiegels unterbunden, zum anderen wird die Spitze des Thermoelements thermisch besser an die Schmelzlösung angekoppelt.

²²Ein Anomalietemperatur von bspw. 675°C hätte somit die Plateaus $150^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ zur Folge

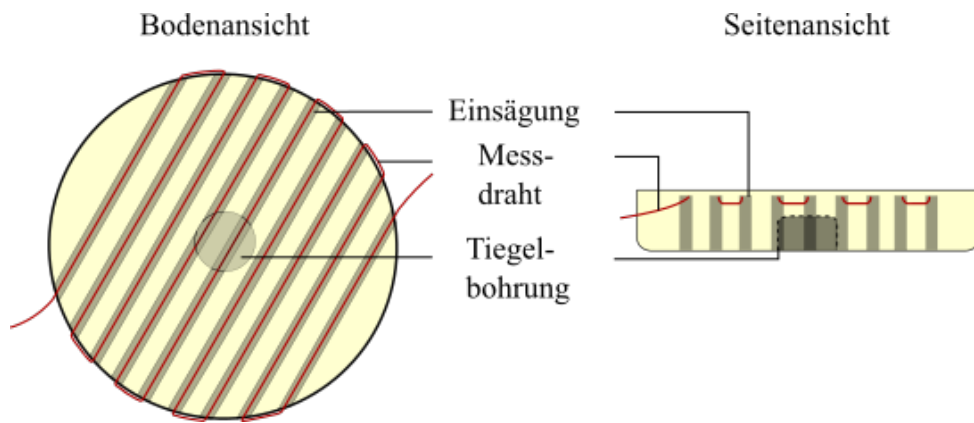


Abbildung 14: Erweiterte Bodenkontaktierung

Die Temperaturdaten, die als Referenz dienen, spiegeln somit in guter Näherung die Absoluttemperatur der Schmelzlösung bzw. ihrer kältesten Stelle wider.

Der eingelegte Draht wird mit Hilfe eines auf Al_2O_3 basierenden Keramikklebers (*Polytec GmbH, Resbond 903 HP*, stabil bis 1780°C [64]) in den Einsägungen fixiert. Dieser sorgt zum einen mechanisch für Stabilität, um Störungen im Messsignal zu verhindern und komplettiert darüber hinaus mit einer Wärmeleitfähigkeit κ von ca. $5.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ die thermische Ankopplung des Messdrahts an die Schmelzlösung, da er den Draht völlig umgibt. Die elektrische Leitung wird dagegen durch den Kleber aufgrund seines spezifischen Widerstands von $10^8 \Omega\text{m}$ nicht verfälscht [64]. Beide Drahtenden, welche aus den beiden außen liegenden Einsägungen ragen, haben dabei eine Länge von ca. 50 mm.

Eine Reinigung des Tiegels ist in den meisten Fällen möglich. Hierfür wird zum einen der Kleber mitsamt dem Kontaktdraht entfernt und zum anderen der Tiegel in Königswasser gereinigt. Anschließend wird der Tiegel bei 1200°C unter Normalatmosphäre ausgeheizt. Hierdurch kann in den meisten Fällen ein Tiegel wieder verwendbar gemacht werden.

Die im Weiteren erwähnte einfache Bodenkontaktierung stellt den Vorgänger zur beschriebenen Kontaktierung dar und meint damit die Kontaktierung des Tiegels mit einer einzelnen, zentralen Einsägung, d.h. ohne Mäandern des Drahts. Diese Kontaktierung wurde aufgrund geringerer Sensitivität und der Positionsabhängigkeit der Kristallisation (s. Kap. 4.5) zur beschriebenen erweiterten Bodenkontaktierung modifiziert.

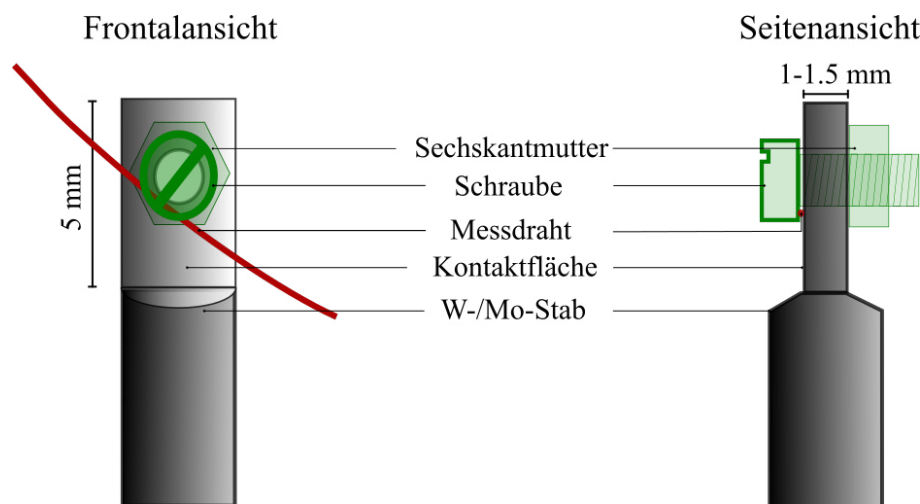


Abbildung 15: Verbindung von Messdraht und Metallzuleitungen

4.4.2. Elektrische Kontakte

Die losen Enden des Messdrahts auf beiden Seiten des Tiegels werden mit den Zuleitungen aus Wolfram bzw. Molybdän mit Hilfe einer Schraube und einer Mutter verbunden. Hierfür werden die Spitzen der Zuleitungen auf ca. 5 mm Länge planparallel bis auf eine Dicke von 1–1.5 mm abgeschliffen. Durch die abgeschliffene Fläche wird senkrecht ein Loch von ca. 1.2 mm Durchmesser gebohrt, durch welches die Schraube gesteckt und gegenüber mit der Mutter fixiert wird. Zwischen Schraubenkopf und Kontaktfläche der Zuleitung wird der Draht festgeklemmt. Durch ein Festziehen der Mutter mit gleichzeitigem fixieren der Schraube kann zuverlässig ein Abscheren der Drahtes vermieden und eine stabile Klemmung erreicht werden. Diese Form der Kontaktierung erlaubt eine störungsfreie Messung der Spannung am Messdraht und damit des Widerstands. Bis mindestens 1000°C werden Schrauben und Muttern aus Edelstahl verwendet, höhere Temperaturen wurden damit nicht erprobt. Über 1000°C werden Schrauben und Muttern aus Molybdän (Firma *Extreme Bolt & Fastener*) verwendet.

Für jeden Versuch werden die Kontakte abgeschliffen, um eine frische Kontaktfläche für die nächste Züchtung zu schaffen. Die Verwendung von rotierenden Stahlbürsten schonen die Kontakte hierbei mechanisch und verringert die kontinuierliche Verjüngung auf ein Minimum. Auf diese Weise können die Kontakte, einmal geschliffen, für eine Vielzahl von Versuchen in Folge verwendet werden, bevor ein neuer Schliff nötig wird.

4.4.3. Drahtsorten

Abhängig von der Maximaltemperatur der jeweiligen Züchtung wurden unterschiedliche Drahtsorten verwendet, zum einen bezüglich des Querschnitts, zum anderen bezüglich des Materials. Hauptgrund hierfür war die mechanische Stabilität der freihängenden Drahtabschnitte zwischen Tiegel und Zuleitungen, an welchen mit steigenden Maximaltemperaturen immer wieder Drahtbrüche auftraten, da die Kontaktdrähte (zu Beginn reines Wolfram) insbesondere ab etwa 950°C zunehmend versprödeten und/oder unter ihrem Eigengewicht brachen. Dies machte eine Verwendung zum einen von immer stärkeren, zum anderen von temperaturbeständigeren Drähten erforderlich. Ein Ansatz war die Verwendung von reinen W-Drähten mit zunehmend dickerem Querschnitt. Eine zusätzliche Steigerung an Stabilität brachte die Verwendung rheniumdotierter Wolframdrähte. Watanabe et al. [65] berichten, dass bereits eine Zulegierung von 3% die Zugfestigkeit ²³ unter 1000°C um 5–30% erhöht, zwischen 1000°C und 1300°C aufgrund eines starken Abfallens bei reinem Wolfram sogar um 300–800%. Auch die 0.2%-Dehngrenze ²⁴ wird oberhalb von 1000°C bis 1300°C aufgrund des starken Abfallens von Wolfram um bis zu 800% erhöht. Dies wird insbesondere auf die Erhöhung der Rekristallisationstemperatur ²⁵ zurückgeführt, berichtet ebenso von Savitskii et al. [67]. Diese geben die Starttemperatur der Rekristallisation reinen Wolframs mit 1000–1100°C an, ein Wert, der auch zu den hiesigen Beobachtungen eines Stabilitätsverlusts oberhalb von 950°C passt. Schon die Dotierung mit einem Prozent erhöhe diesen Temperaturbereich um ca. 200°C. Savitskii et al. berichten darüber hinaus auch vom Einfluss höherer Dotierungsgrade bis etwa 20% Rhenium. So erhöht eine Dotierung von 19.2% Rhenium die Zugfestigkeit bei Raumtemperatur um 25%, bei 1400°C gar um 60%, verglichen mit reinem Wolfram. Diese Einflüsse gehen auf den sog. „Rheniumeffekt“ zurück [68].

Ein weiterer Effekt der Rheniumdotierung ist die Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstands. Im Fall eines Reinmetalls, in diesem Fall Wolfram, führen größere Drahtquerschnitte unweigerlich zu niedrigeren Längenwiderständen und damit bei gleicher Drahtlänge zu geringeren Absolutwiderständen. Die hiesige Messmethode fußt jedoch auf der Grundannahme, dass die gesamte am Lock-In Verstärker gemessene Spannung ausschließlich vom Messdraht hervorgerufen wird. Der Anteil von Koaxialkabel und Zuleitungen wird dabei als vernachlässigbar klein erachtet.

²³Maximaler Spannungswert im Zugversuch

²⁴Spannung, bei der sich eine irreversible Dehnung von 0.2% eingestellt hat

²⁵Starttemperatur der thermisch aktivierten Bildung neuer, unverzerrter Kristallite, stark abh. von Verformungsgrad, Glühdauer, Korngröße, chem. Zusammensetzung [66]

\varnothing [μm]	T_{Max} [$^{\circ}\text{C}$]	Material	ρ_L [Ω/m]	σ [MPa]
25*	700	Wolfram	110	550–620
40	1000	Wolfram	43	550–20
50	1000	W / 3% Re	48	1180
70	mind. 1200	Wolfram	14	550–620
75	mind. 1200	W / 25% Re	65	1310–2100
100	mind. 1300	W / 25% Re	37	1310–2100

Tabelle 4: Verwendete Drahtsorten und deren mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur [62]; ρ_L bezeichnet den spez. Längenwiderstand des Drahtmaterials, σ bezeichnet die Zugfestigkeit

* 25 μm -Wolframdraht wurde nie mit der in Kap. 4.4.1 beschriebenen Art, sondern nur mit einer einfachen Kontaktierung verwendet (s. Kap. 4.5), welche die Vorgängerversion zur erweiterten Bodenkontaktierung darstellt. Weitere verwendete Drahtstärken reinen Wolframs wie 28 μm und 42 μm (s. z.B. Kap. 4.5.3) sind nicht separat aufgeführt.

Dies ist in guter Näherung zutreffend, wenn der Widerstand der Zuleitungen ($\approx 2 \times 4 \text{ m}\Omega$) und Koaxialkabel ($\rho \approx 36 \text{ m}\Omega/\text{m}$ [69] $\Rightarrow 2 \times 36 \text{ m}\Omega$) um Größenordnungen kleiner als der Widerstand des Messdrahts ist. Somit ist ein zu geringer Absolutwiderstand seitens des Messdrahts zu vermeiden. Die Rheniumdotierung hat daher resultierend 3 Vorteile:

- 1) Die Stabilität wird bei vergleichbarem Drahtquerschnitt deutlich erhöht, speziell bei hohen Temperaturen
- 2) Die Versprödung des Messdrahts wird zu höheren Temperaturen verschoben
- 3) Der gleiche bzw. vergleichbare Absolutwiderstand kann bei gleichzeitig höherem Querschnitt erzielt werden

Durchgesetzt hat sich die Verwendung von

- Wolfram/3% Re ($\varnothing = 50 \mu\text{m}$) bis 1000°C
- Wolfram/25% Re ($\varnothing = 75 \mu\text{m}$) bis 1200°C
- Wolfram/25% Re ($\varnothing = 100 \mu\text{m}$) bis 1300°C

Bezüglich der beiden Letzteren ist anzufügen, dass deren maximale Einsatztemperatur noch nicht explizit getestet wurde und in beiden Fällen oberhalb der jeweils angegebenen Obergrenze vermutet werden kann.

4.5. Sensitivität

4.5.1. Einfluss der Drahtstärke

Neben der reinen thermischen Stabilität beeinflusst die Drahtstärke auch die Detektion selbst. So unterscheiden sich Anomalien hervorgerufen von identischen Schmelzlösungen bei identischer Kontaktierung, jedoch mit unterschiedlichen Durchmessern und Widerständen. Um dies zu testen wurden 7 verschiedene Wolframdrähte (Drahtstärken: 13 μm , 28 μm , 40 μm , 70 μm , 90 μm , 100 μm und 75 μm W/25%Re) in einfacher Kontaktierung an einer SbIn-Schmelzlösung im Verhältnis 10:90 verwendet ($m_{\text{Sb}} = 423.6 \text{ mg}$; $m_{\text{In}} = 3.5938 \text{ g}$) und die im Abkühlen auftretenden Anomalien des SbIn-Eutektikums [70] miteinander verglichen. Die Proben wurden auf 440°C erhitzt, dort für 60 Minuten gehalten und anschließend ohne weitere Einflussnahme auf 40°C abgekühlt (s. Abb. 16(b)). Nach jeder Messung wurde der Draht entfernt und der nächste im Tiegelboden befestigt. Die Abkühlverläufe wurden in °C umgerechnet und jeweils einer von jeder Drahtstärke ausgewählt und der Untergrund abgezogen (s. Abb. 16(c) und Abb. 16(d)). Eine detailliertere Beschreibung dieses Abzugs ist Anhand eines Beispiels in Anh. A.2 nachzulesen. Die zu erwartenden Anomalien im Aufheizen konnten hierbei noch nicht ausgewertet werden, da die Ofensteuerung es zu diesem Zeitpunkt noch nicht erlaubte. Diese spielen erst ab Kap. 5.2 eine Rolle.

Das Ergebnis zeigt, dass eine Erhöhung des Drahtquerschnitts die Signalstärke tatsächlich leicht beeinflusst, da die Maximalwerte von ΔT darauf hindeuten, dass im Bereich von 25 μm und 40 μm ein Detektionsmaximum besteht. Bezüglich geringer Drahtstärken könnte ein möglicher Grund hierfür sein, dass ein umso kleinerer Querschnitt aufgrund der dadurch umso größeren Oberfläche im Verhältnis zum Volumen auch einen verhältnismäßig größeren Wärmeanteil (im freihängenden Bereich zwischen Tiegel und Zuleitungen) an die Umgebung abgibt und sich daher nicht so stark erhitzt. Bezüglich großer Drahtstärken könnte dagegen die elektrische Leitfähigkeit und damit die Wärmeleitfähigkeit bereits so groß sein, dass die aufgenommene Wärme zu schnell abgeführt und ebenfalls die Temperaturerhöhung geringer ausfällt. Hierfür spräche, dass der einzig verwendete legierte Messdraht mit 75 μm zwar einen größeren Querschnitt als 70 μm , jedoch aufgrund der Zulegierung von 25% Rhenium auch einen deutlich größeren Widerstand besitzt. Dessen Wert für ΔT_{Max} fällt leicht größer aus, was für den Einfluss des Widerstands spricht. Weitere Einflüsse können zwar nicht ausgeschlossen werden, jedoch scheint gerade

der Einfluss abnehmender Drahtwiderstände deutlich.

Bezüglich großer Drahtquerschnitte stellt dieses Verhalten einen weiteren Grund zu der bereits in Kap. 4.4.3 angesprochene Prämisse dar, für hohe Drahtdurchmesser den Widerstand mithilfe legierter Drähte nicht zu gering werden zu lassen ²⁶.

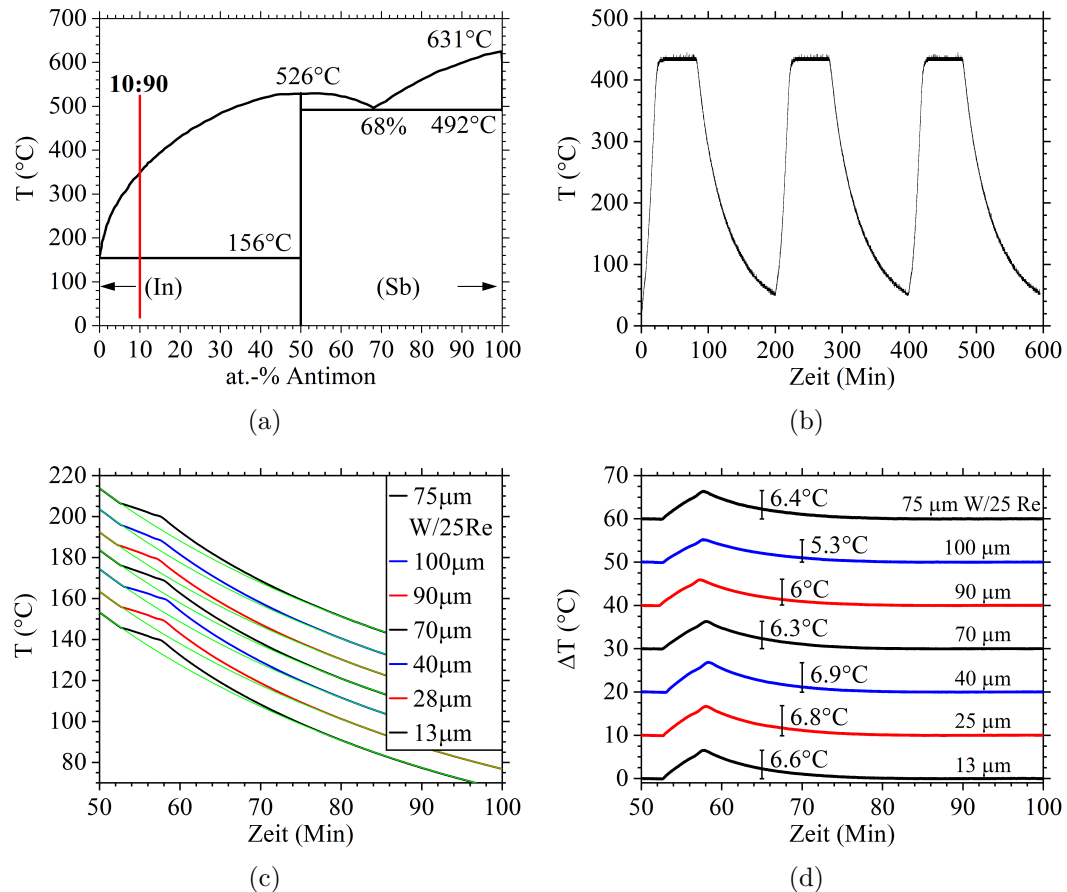


Abbildung 16: a) Phasendiagramm von SbIn [70]

b) Messverlauf von T_1 der SbIn-Schmelzlösung 10:90 kontaktiert mit 13 µm-Wolframdraht.

c) Ausgesuchte Abkühlverläufe von jeder Kontaktierung, anhand von T_1 in °C umgerechnet und zur besseren Übersichtlichkeit um jeweils 10°C vertikal verschoben; In grün sind die Untergrundverläufe eingezeichnet

d) Abkühlverläufe nach Abzug des Untergrunds mit eingezeichnetem Wert für ΔT_{Max}

²⁶Zusätzlich zur mechanischen Stabilität und dem Widerstandsverhältnis von Messdraht zu den Metallstäben und Koaxialkabeln

4.5.2. Minimaldetektion und Positionsabhängigkeit

Die Sensitivität der Tiegelkontaktierung wurde anhand des flüssig-fest-Übergangs von Indium in Modell I getestet. Diese Messung wurde mit einem 25µm-Draht in einer einzelnen zentralen Einsägung im Tiegelboden aufgenommen (s. Tab. 4). Hierfür wurde ein Stück Indium ($m = 45.8 \text{ mg}$, $T_m = 156^\circ\text{C}$ [61]) zentral im Tiegel platziert, auf 250°C erhitzt, für 30 Minuten gehalten und anschließend ohne weiteres Heizen abgekühlt. Der Abkühlverlauf der Spannung ist in Abb. 17(a) zu sehen, die zugehörige Temperatur der Anomalie ist 154°C , d.h. die Unterkühlung ist, wenn überhaupt, minimal. In Abb. 17(b) ist die Anomalie nach Abzug des Untergrunds im relevanten Bereich abgebildet. Eingezeichnet sind dabei auch die Werte für das Untergrundrauschen ($6.2 \cdot 10^{-6} \text{ V}$) und der maximale Wert der Anomalie ($5.58 \cdot 10^{-5} \text{ V}$). Der Quotient beider ergibt ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis (im Weiteren SN-Wert genannt) von 9^{27} . Mit der Einwaage von 45.8 mg und unter der Annahme, dass die Anomalie zumindest das 1.5-fache des Untergrunds aufweisen sollte, ergibt das eine theoretisch noch detektierbare Menge Indium von $\approx 8 \text{ mg}$. Anhand der Kristallisationsenthalpie von Indium (28.6 J/g [61]) bedeutet das einen Minimalwert der noch detektierbaren Enthalpie von 0.23 J .

Um diesen Wert zu testen, wurde noch einmal ein Stück Indium ($m = 7.3 \text{ mg}$) zentral im Tiegel platziert und eine identische Kurve aufgenommen, dieses Mal jedoch auf 400°C erhitzt und für 30 Minuten gehalten. Die aufgenommene Abkühlkurve mit Vergrößerung des relevanten Bereichs und die zugehörige Ableitung sind in Abb. 18(a) und (b) zu sehen. Dabei zeigt sich deutlich, dass die Vorhersage der detektierbaren Menge durchaus als zutreffend bezeichnet werden kann. So ist sowohl direkt im Abkühlverlauf, wie auch in der Ableitung eine kleine, aber eindeutige Anomalie zu erkennen.

Zusätzlich wurde das gleiche Stück Indium im gleichen Tiegel noch einmal aufgeschmolzen, jedoch nicht mehr direkt über dem Draht, sondern am Tiegelrand positioniert und identisch gemessen (s. Abb. 18(c) und (d)). Das Ergebnis zeigt deutlich, wie die Position, an der die zu detektierende latente Wärme frei wird, die Detektierbarkeit beeinflusst und erklärt den späteren Umstieg von der Bodenkontaktierung mit einer einzelnen Einsägung zu erweiterter Bodenkontaktierung (s. Kap. 4.5.3), um diese Positionsabhängigkeit auszuschließen bzw. zu verringern.

²⁷Die Berechnung dieses SN-Werts unterscheidet sich von jener aus Kapitel 4.5.3

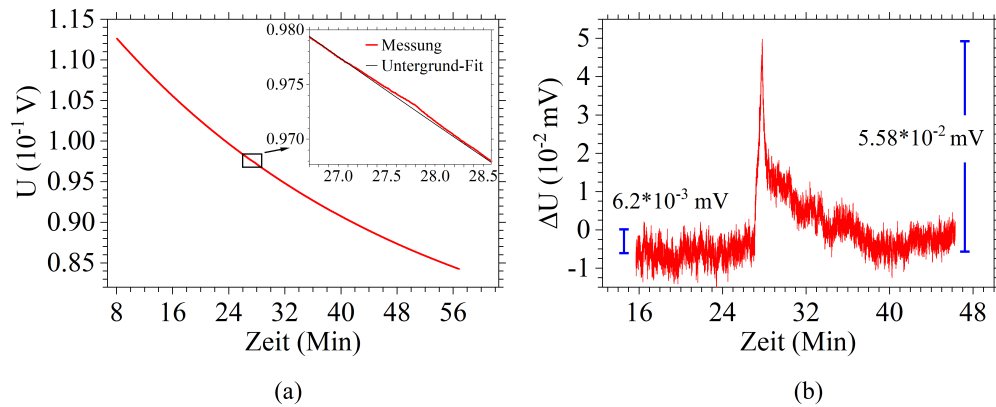


Abbildung 17: Sensitivitätstest an Indium (45.8 mg);
a) Ungestörter Abkühlverlauf, b) Anomalie nach Abzug des Untergrunds

4.5.3. Einfache gegen erweiterte Bodenkontaktierung

Der erste Vergleichstest der erweiterten Kontaktierung bestand darin, den vorher aufgrund seiner Position nicht detektierten Erstarrungsvorgang einer minimalen Menge Indium zu detektieren. Hierfür wurde ein Stück Indium (7.1 mg) im Randbereich des Tiegels positioniert. Kontaktiert wurde der Tiegel mit einem Wolframdraht der Stärke 40 μm . Die Probe wurde auf 450°C aufgeheizt, dort für 60 Minuten gehalten und anschließend ohne weitere Einflussnahme abgekühlt.

Wie in Abb. 19 zu sehen, konnte eine minimale Anomalie im Bereich von 155°C detektiert werden. Insgesamt wurden drei Kühlkurven aufgenommen und in allen konnte eine solche nachgewiesen werden. Wie zu erwarten, stellt diese das absolute Minimum dessen dar, was mit dieser Methode detektiert werden kann. Gleichzeitig scheint die Anomalie kleiner als jene in einfacher Kontaktierung (s. Abb. 18(a)), obwohl die Massen der Indiumstücke vergleichbar waren. Hierfür könnten mehrere Faktoren ausschlaggebend sein. Zum einen ist die erweiterte Kontaktierung auf die Fläche ausgelegt, während es sich hierbei um einen räumlich beschränkten Prozess handelt. Es kann sein, dass die einfache Kontaktierung in diesem Spezialfall sensibler ist unter der Voraussetzung, das Indium ist passend positioniert. Gleichzeitig spielt natürlich auch die thermische Ankopplung zum Tiegelboden eine große Rolle. Zwar wurden beide Indiumstücke platt gedrückt, um eine möglichst große Kontaktfläche zu erreichen, jedoch kann es auch hierbei zu Unterschieden kommen. Dennoch zeigt es, dass der Einfluss der Position eines Phasenübergangs, d.h. wo beispielsweise

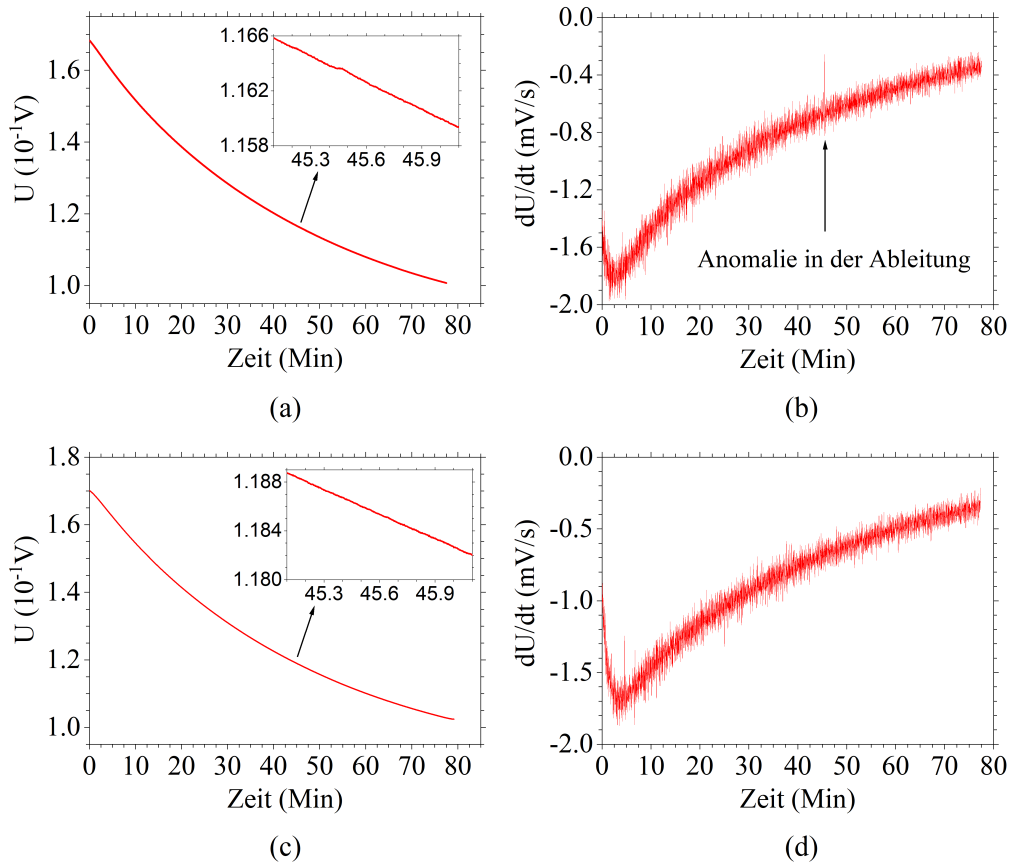


Abbildung 18: Zweiter und dritter Sensitivitätstest an Indium (7.3 mg);
a) Ungestörter Abkühlverlauf von Indium in zentraler Position
b) Ableitung des Abkühlverlaufs von Indium in zentraler Position
c) Ungestörter Abkühlverlauf von Indium in Randposition
d) Ableitung des Abkühlverlaufs von Indium in Randposition

in der Schmelzlösung wie viele Kristalle ausfallen, klar verringert wird und somit ein größerer Anteil der latenten Wärme zum Gesamtsignal beitragen kann. Darüber hinaus wurde auch die Signalveränderung an der bereits verwendeten SbIn-Probe aus Kap. 4.5.1 getestet. Hierfür wurden 8 zusätzliche Einsägungen in den Tiegelboden durchgeführt und der Draht ($40\text{ }\mu\text{m}$ Wolfram) mäandernd in diese eingelegt. Verglichen wurde die Detektion mit der entsprechenden einfachen Bodenkontaktierung mit ebenfalls $40\text{ }\mu\text{m}$ Wolfram, da diese mit 6.9°C den größten Wert für ΔT_{Max} erreicht hatte. (s. Abb. 16(d)).

Schon die reinen Abkühlverläufe (s. Abb. 20(a)) zeigen, dass das Signal des Eutektikums bei erweiterter Bodenkontaktierung nach Einsetzen der Anomalie stärker abflacht und dessen Konturen weit deutlicher sind. Die Anomalie nach Abzug des

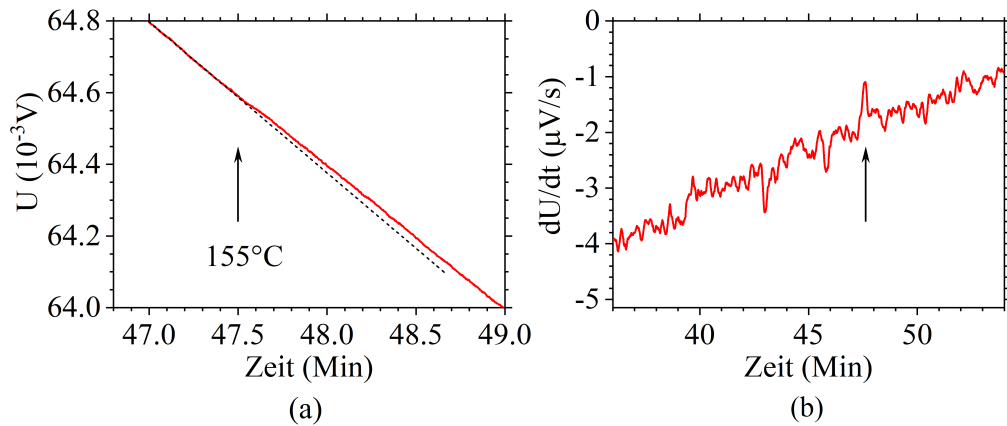


Abbildung 19: Minimaldetektion mit erweiterter Bodenkontaktierung an Indium (7.1 mg)
a) Abkühlverlauf mit linear extrapoliertem Verlauf vor der Anomalie
b) Ableitung mit markiertem minimalem Ausschlag

Untergrunds auf der rechten Seite verdeutlicht dies dahingehend, dass die Höhe um 36% und die Fläche um 33% erhöht wurde. Um das Untergrundrauschen und damit den SN-Wert zu quantifizieren und für beide Datensätze vergleichbar zu machen, wurde eine rechnerische Methode angewandt. Hierfür wurde in beiden Fällen der Zeitbereich zwischen 84 und 104 Minuten herangezogen (s. Abb. 20(b)). Beide liegen im gleichen Temperaturbereich, wurden mit der gleichen Ausleserate (26.16 Punkte/s) aufgenommen und der die Anomalie ist wieder auf 0°C abgefallen. Daher weisen diese Datenbereiche absolut identische Bedingungen auf. Von beiden Datensätzen wurden jeweils 20 Datenpunkte zu einem Mittelwert μ_j zusammengefasst und über

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{20} (x_i - \mu_j)^2}{20}} \quad (32)$$

die Standardabweichungen σ_j für jeden dieser Mittelwerte berechnet. Anschließend wurde der Mittelwert $\bar{\sigma}$ über

$$\bar{\sigma} = \frac{\sum_{j=1}^n \sigma_j}{n} \quad (33)$$

aus allen n einzelnen Mittelwerten σ_j berechnet. Die jeweiligen Werte sind in Tab. 5 zu sehen. Das Ergebnis zeigt, dass zum einen der Maximalausschlag signifikant erhöht wurde, das Untergrundrauschen jedoch konstant blieb. Beides ergibt einen deutlichen Unterschied für die aus den Quotienten von ΔT_{Max} und $\bar{\sigma}$ berechneten

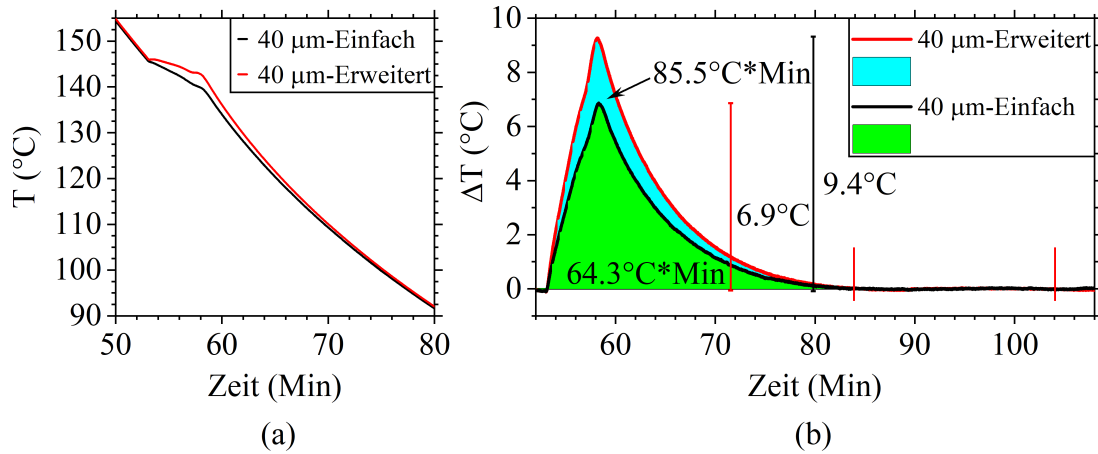


Abbildung 20: a) Abkühlverläufe von SbIn identischer Einwaage mit einfacher und erweiterter Bodenkontaktierung.
 b) Anomalien nach Abzug des Untergrunds mit angegebenen Maxima und berechneten Flächen unter den Graphen, berechnet jeweils vom Beginn der Anomalie bis 30,4 Minuten danach. Zusätzlich markiert ist der Bereich beider Kurven zwischen 84 und 104 Min, welcher zur Berechnung der mittleren Standardabweichung verwendet wurde

SN-Werte. Für Züchtungen mit starker Verdünnung, bei der die Gesamtmenge ausfallender Kristalle sehr gering ist oder bei Phasenübergängen mit geringem Umsatz latenter Wärme kommt dieser Vorteil zum Tragen.

	Einfach	Erweitert
ΔT_{Max}	6.9 $^{\circ}\text{C}$	9.4 $^{\circ}\text{C}$
$\bar{\sigma}$	0.0045 $^{\circ}\text{C}$	0.0044 $^{\circ}\text{C}$
SN-Wert	1533	2136

Tabelle 5: Maximaldifferenzen ΔT_{Max} nach Abzug des Untergrunds, Mittelwerte der Standardabweichungen des Untergrundrauschens zwischen 84 und 104 Minuten (s. Abb. 20(b)) und über den Quotienten berechneter SN-Wert

5. Testlegierungen

Um die Einsetzbarkeit dieser Detektionsmethode, das Verhalten unterschiedlicher Testsysteme und die grundsätzliche Stabilität des Detektionsaufbaus zu testen, wurden insgesamt 8 binäre Testsysteme untersucht, welche Maximaltemperaturen zwischen 400°C und 1260°C erforderten. Alle Schmelzlösungen wurden so eingewogen, dass vor Erreichen der eutektischen Temperatur eine Liquiduskurve überschritten und aus einer homogenen Lösung eine binäre Phase ausfallen konnte. Augenmerk lag hierbei auf dem Grad der Unterkühlung, der Form der Anomalien, dem Bereich der Starttemperaturen dieser Anomalien und grundlegenden Gemeinsamkeiten und Unterschieden der Anomalien. Eine Ausnahme bildet hierbei die Untersuchung des TiGe-Systems, da bei der in diesem Fall verwendeten Einwaage im Abkühlprozess vor Erreichen der eutektischen Temperatur sowohl eine Liquiduskurve wie auch eine peritektische Temperatur überschritten wurde (s. Kap. 5.2).

Bezüglich der Anomalien ist auf einen wichtigen Umstand hinzuweisen. Wie im Folgenden zu sehen, werden sämtliche detektierten Anomalien auch nach Abzug des Untergrunds gezeigt. Die hierfür jeweils verwendeten Untergrundkurven wurden wie schon in den vorangegangenen Kapiteln mit Kurvenausschnitten vor und nach der Anomalie modelliert. Hierdurch wird den Anomalien ein Start und ein Ende zugeordnet. Bezüglich der Liquidusanomalien stellt dies einen Widerspruch dar. Wie bereits in Kap. 2.1.7 erwähnt, verläuft das Kristallwachstum grundsätzlich bis zum Erreichen des Eutektikums. Daraus folgt, dass auch in dem Bereich niedrigerer Temperatur, welcher zur Anpassung des Untergrunds verwendet wird, Kristallwachstum stattfindet und latente Wärme frei wird. Dieser entspricht damit genau genommen keinem völlig „unbeeinflussten“ Verlauf. Das Kristallwachstum hängt jedoch stark von der Diffusion des nötigen Materials aus der Schmelzlösung hin zur Kristalloberfläche ab. Wie in Kap. 2.1.4 zu sehen, ist der Diffusionsstrom abhängig vom Diffusionskoeffizienten und dem räumlichen Konzentrationsgradienten. Dieser nimmt mit laufender Kristallisation ab, da zunehmend Material aus der Schmelzlösung entnommen wird, was wiederum den Diffusionsstrom verringert. Darüber hinaus nimmt auch der Diffusionskoeffizient mit der Temperatur ab, wenngleich nicht so stark wie in Festkörpern (s. Tab. 1). Einen weiteren Grund stellt die Form der Liquiduskurven dar, welche mit sinkender Temperatur immer steiler werden. Hierdurch sinkt der Temperatureinfluss auf das Verhältnis von flüssiger zu fester Phase (s. Gl. 3), wodurch es sich mit sinkender Temperatur immer weniger

zugunsten der festen Phase verschiebt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass ein Großteil der Kristallisation im Bereich des jeweiligen Abzugs stattfindet und der hier zu erwartende Fehler in Kauf genommen werden kann. Eine Beschreibung von Temperaturumrechnung und Untergrundabzug anhand eines ausgewählten Beispiels sowohl im Aufheizen (wenn möglich) wie im Abkühlen ist in Anh. A.2 und A.3 nachzulesen.

Alle gezeigten Temperaturkurven wurden anhand von T1 von Volt in °C umgerechnet (s. dazu Anh. A.1). Alle Trennungen von Eutektikum und Kristallen haben, wenn nicht anders angegeben, durch Zentrifugierung in Quarzglas unter Schutzgas stattgefunden. Hierfür wurden die Tiegel, welche die Schmelzlösung enthielten mit einem Sieb und einem weiteren, leeren Tiegel aus Alumina in eine Quarzampulle eingeschmolzen [71] und knapp über die eutektische Temperatur erhitzt. Die verwendete Zentrifuge erreicht 1000 U/Min in ca. 5 Sekunden, wodurch die noch flüssige Restschmelzlösung durch das Sieb geschleudert und die Kristalle vom Sieb zurückgehalten werden. Somit war eine effektive Trennung der Kristalle vom Eutektikum möglich.

5.1. Binäre Testlegierungen bis 1000°C

Neben dem bereits erwähnten binären SbIn-System wurden die 5 weiteren Systeme NiBi, PdBi, MnBi, AuIn, PdIn²⁸ untersucht. Diese wurden in einfacher Kontaktierung unter Verwendung eines 13 µm-Wolframdrahts (PdBi, MnBi, NiBi) und eines 25 µm-Wolframdrahts (SbIn, PdIn, AuIn) gemessen²⁹. Sämtliche Proben wurden in Modell I unter Verwendung der ersten Heizmethode (s. Kap. 4.2.3) getestet. Die binären Phasendiagramme sind in Abb. 21 zu sehen, SbIn und PdBi sind zusätzlich jeweils auch in Abb. 16(a) und 49 abgebildet.

Die Schmelzlösung von SbIn wurde auf 400°C erhitzt, PdIn auf 800°C und alle Weiteren auf 600°C, dort für 60 Minuten gehalten und anschließend ohne weitere Heizeinwirkung abgekühlt. Für alle Lösungen konnten eindeutig die zwei Signale der binären Phase und des Eutektikums nachgewiesen werden. In Abb. 29 ist eine ausgewählte Abkühlkurve mit zugehöriger Anomalie nach Abzug des Untergrunds für alle 6 Schmelzlösungen abgebildet. Diese wurden nach dem Kriterium der höchsten

²⁸MnBi: 8:92, alle anderen 10:90

²⁹Einzige Ausnahme sind die AuIn-Eutektikumsanomalien aus Abb. 27(b). Deren Tiegel wurde in erweiterter Bodenkontaktierung mit einem 42 µm Wolframdraht bespannt

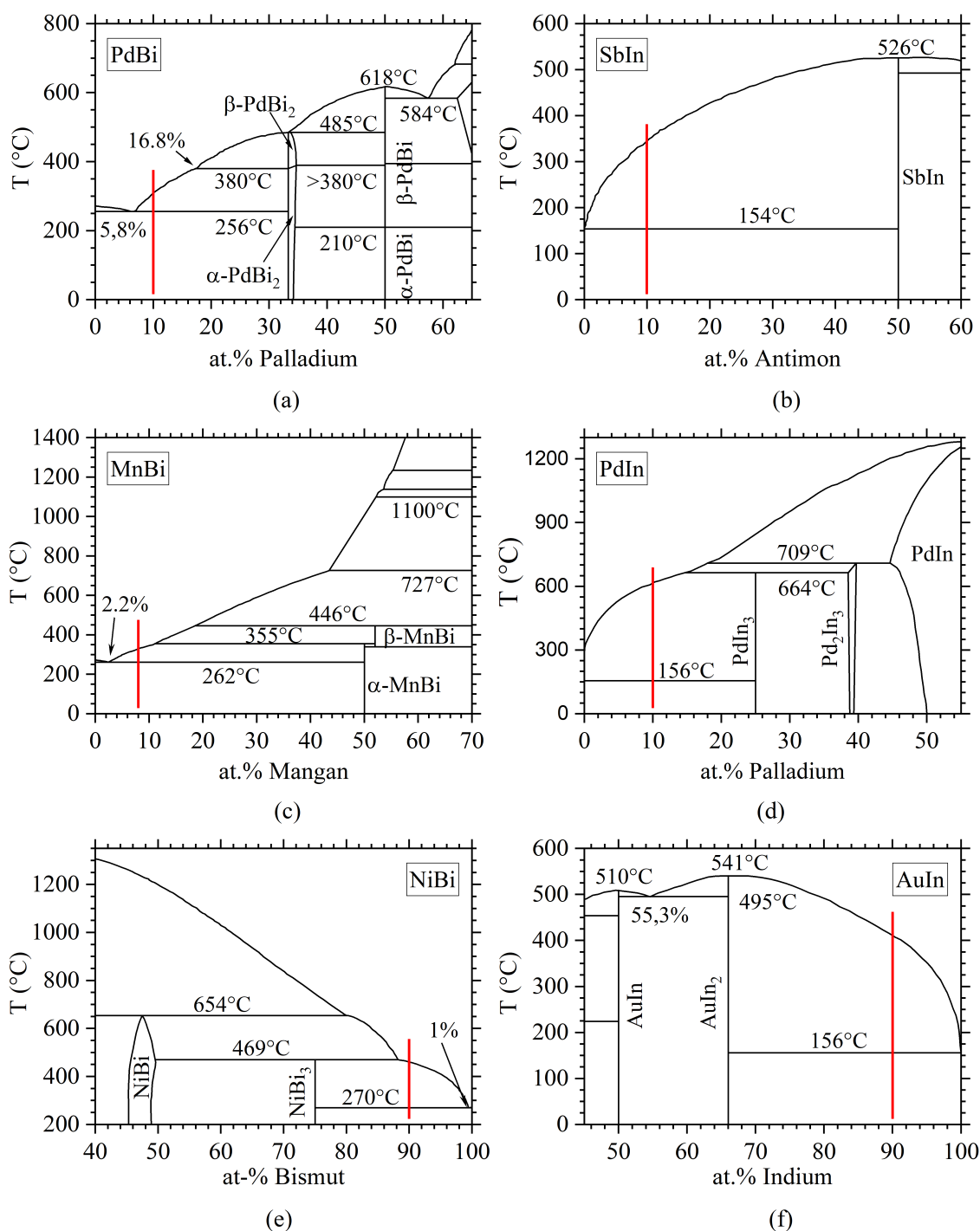


Abbildung 21: Phasendiagramme sämtlicher 6 in der Arbeit untersuchten binären Phasendiagramme der Systeme mit Maximaltemperaturen unter 1000°C im relevanten Konzentrations- und Temperaturbereich; PdBi: [72]; MnBi: [73]; NiBi: [74]; SbIn: [70]; PdIn: [75]; AuIn: [76] Rote Linien kennzeichnen das Verhältnis der jeweiligen Einwaage

	m_1 [g]	Hersteller	m_2	Hersteller	Bin. Phase
PdBi	$m_{\text{Pd}} = 0.295$	Agosi 3N5	$m_{\text{Bi}} = 5.066$	Chempur 6N	α -PdBi ₂ [72]
MnBi	$m_{\text{Mn}} = 0.187$	MaTeck 4N	$m_{\text{Bi}} = 8.225$	Chempur 6N	α -MnBi [73]
NiBi	$m_{\text{Ni}} = 0.263$	GoodFellow 3N8	$m_{\text{Bi}} = 8.636$	Chempur 6N	NiBi ₃ [74]
SbIn	$m_{\text{Sb}} = 0.423$	MaTeck 5N	$m_{\text{In}} = 3.581$	Chempur 5N	SbIn [70]
PdIn	$m_{\text{Pd}} = 0.46$	Agosi 3N5	$m_{\text{In}} = 4.518$	Chempur 5N	PdIn ₃ [75]
AuIn	$m_{\text{Au}} = 0.803$	Edelm. Rec. 4N	$m_{\text{In}} = 4.244$	Chempur 5N	AuIn ₂ [76]

Tabelle 6: Einwaagen der binären Testlegierungen unter 1000°C

Liquidusanomalie ausgewählt. Durch die Messung von 5 bis 10 Kühlkurven konnte zudem die Tendenz der jeweiligen binären Phasen und Eutektika zur Unterkühlung untersucht werden, wie auch der Zusammenhang der Unterkühlung mit Höhe und Fläche der jeweiligen Anomalien. Alle weiteren Kurven bzw. Ausschnitte im relevanten Temperaturbereich sind in den Abbildungen 22, 23, 24, 25, 26, 27 zu sehen.

5.1.1. Unterkühlungsverhalten

PdBi Es wurden insgesamt 8 Abkühlkurven aufgenommen (s. Abb. 22), in welchen die Liquidusanomalien durchgehend eine deutliche Unterkühlung, erkennbar an einem klaren Anstieg der Messspannung, d.h. der Proben temperatur aufwiesen. Die Starttemperaturen der Anomalien lagen zwischen 283°C bis 278°C. Wo genau der Liquidus ohne Unterkühlung zu erwarten ist, kann nur abgeschätzt werden, da im entsprechenden Konzentrationsbereich des Phasendiagramms nur ein Messpunkt bei 9 at.-% Pd vorhanden ist [72]. Grob beläuft sich die Temperatur auf 310–315°C, was eine (maximale) Unterkühlung von 32–37°C bedeutet. Darüber hinaus zeigen Teile der Liquidusanomalien vor dem eigentlichen Anstieg eine zusätzliche, leichte Abweichung vom Grundverlauf der Kurve, besonders stark zu sehen im dritten Abkühlverlauf (s. Abb. 22(a), grün markiert). Dies deutet auf ein langsames Ausfallen eines Teils der binären Phase hin, was dann von einem abrupten, rapiden Ausfallen des restlichen Teils abgelöst wird (s. dazu auch Kap. 5.1.2).

Genauer lässt sich dagegen die Unterkühlung des Eutektikums angeben, welches in der Literatur mit 256°C angegeben wird. Die gemessenen Anomalien liegen zwischen 233°C und 228°C, was einer Unterkühlung von 23–28°C ent-

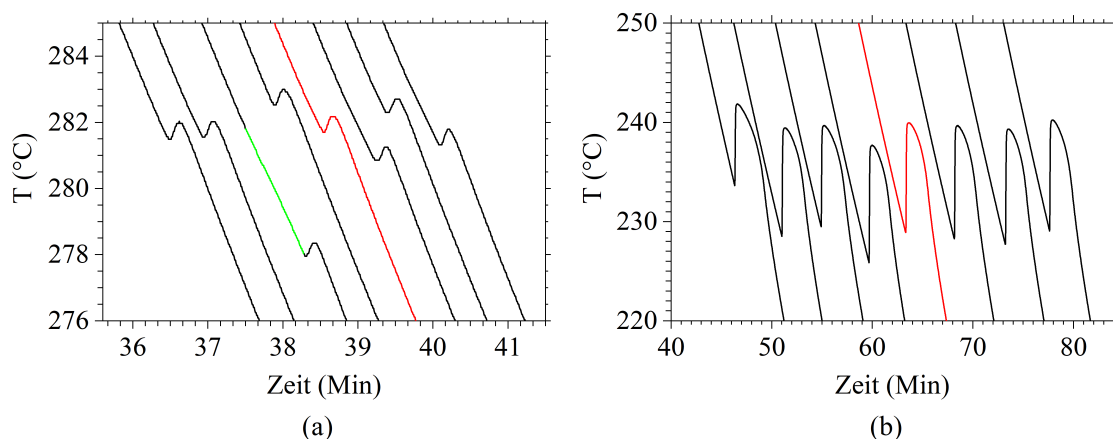


Abbildung 22: Alle aufgenommenen Abkühlkurven der **Pd₁Bi₉**-Legierung zeitlich zueinander verschoben

a) im Bereich der Liquidusanomalien

b) im Bereich der Anomalien des Eutektikums

Rot gekennzeichnet ist die zu Abb. 29(a) gehörige Kurve; Zusätzlich grün markiert ist der Bereich in Kurve 3, welcher vor der Anomalie die stärkste Abweichung vom Grundverlauf der Kurve zeigt

spricht.

α -PdBi₂-Kristalle wurden durch Ätzen der Gesamtprobe mit Salpetersäure aus dem Verbund von Kristallen und umgebender Matrix herausgelöst, gemörsert und mit Cu-K α -Strahlung gemessen. Das Diffraktogramm ist in Abb. 30 zu sehen. α -PdBi₂ als Hauptphase mit Resten von quasi reinem Bismut konnten eindeutig nachgewiesen werden.

MnBi In allen 7 aufgenommenen Kurven war in der Liquidusanomalie kein Temperaturanstieg zu verzeichnen, was nur eine sehr geringe Unterkühlung vermuten lässt. Dennoch weisen auch die hier gemessenen Anomalien eine Streuung von 7°C zwischen 322°C und 315°C auf, was dennoch auf Unterkühlung hindeutet. Auch in diesem Fall ist es anhand der Literatur [73] nur möglich, einen Bereich für die zu erwartende Liquidustemperatur im Aufheizen anzugeben. Dieser erstreckt sich von 320°C bis 340°C, was die Annahme einer nur sehr geringen Unterkühlung zumindest erlaubt. Ein weiterer Ansatzpunkt ist in diesem Fall jedoch auch die geringe Menge ausfallender Kristalle. Wie aus dem Phasendiagramm von MnBi hervorgeht, hat die ausfallende Phase das Verhältnis von 1:1. Bei einem atomaren Gesamtverhältnis von 8:92 bedeutet das eine sehr geringe

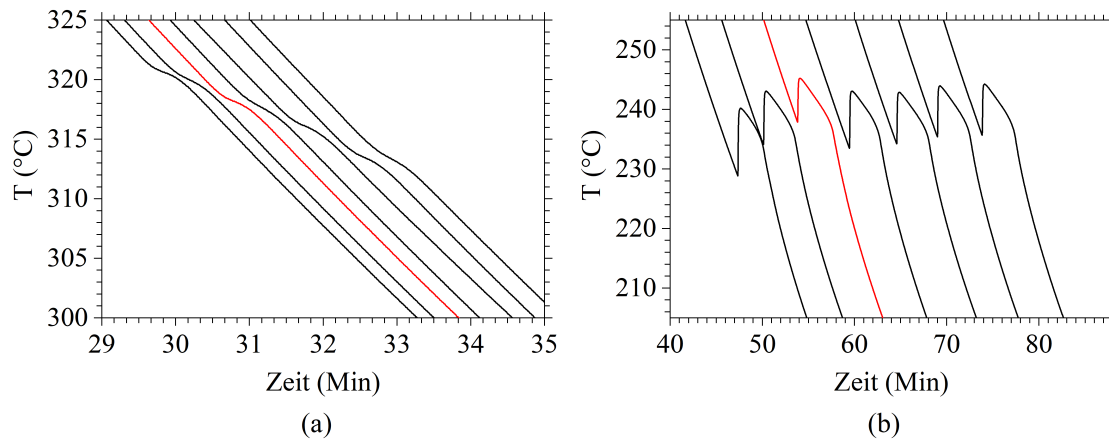


Abbildung 23: Alle aufgenommenen Abkühlkurven der $\text{Mn}_8\text{Bi}_{92}$ -Legierung zeitlich zueinander verschoben
 a) im Bereich der Liquidusanomalien
 b) im Bereich der Anomalien des Eutektikums
 Rot gekennzeichnet ist die zu Abb. 29(b) gehörige Kurve

Menge an ausfallendem Material. Unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts wären bis zum Erreichen der eutektischen Temperatur nur 13 at.-% der Gesamtlösung als $\alpha\text{-MnBi}$ -Phase ausgefallen (berechnet mit Gl. 3 für $T \geq 262^\circ\text{C}$), deren Kristallisation sich obendrein von der Anomalie bis zum Erreichen des Eutektikums erstreckt.³⁰ Daher ist es auch möglich, dass die Anomalie einen Temperaturanstieg zeigen würde, die freiwerdende Menge an latenter Wärme jedoch schlichtweg zu gering ist, um einen solchen zu verursachen.

Das Eutektikum wird angegeben als „6 °C tiefer als der Schmelzpunkt des reinen Bi [(271°C [61])]“, d.h. 265°C. Dies bestätigt die unterkühlte Signatur des Eutektikums, welche quantitativ als zwischen 238°C und 229°C liegend, d.h. um 27–36°C unterkühlt angegeben werden kann.

Das Diffraktogramm der $\alpha\text{-MnBi}$ -Kristalle ist in Abb. 30 zu sehen und zeigt $\alpha\text{-MnBi}$ als Hauptphase mit bismutreicher Matrix als Fremdphase.

NiBi Sämtliche Anomalien der Phase NiBi_3 dieser Verbindung weisen einen markanten Temperaturanstieg auf mit zugehörigen Temperaturwerten zwischen

³⁰Wenngleich wie schon erwähnt anzunehmen ist, dass der größere Anteil davon bei höheren Temperaturen ausfällt

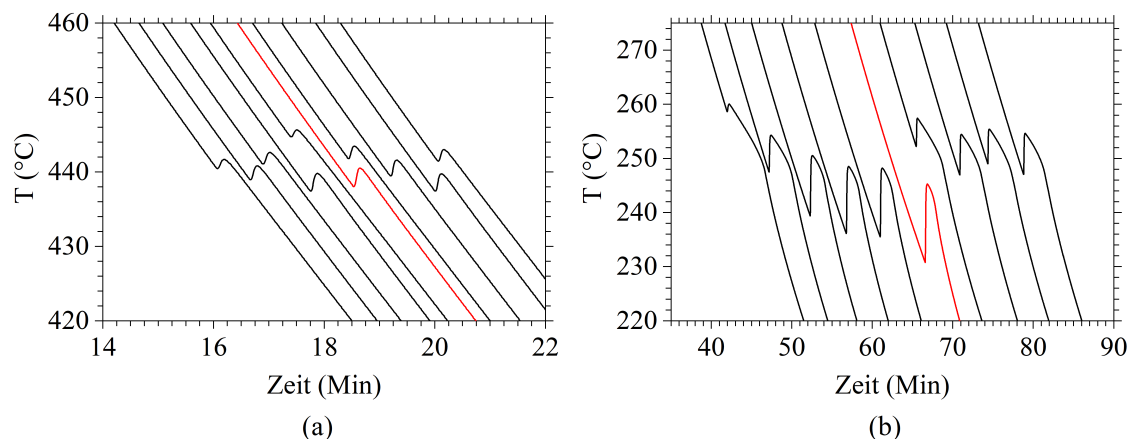


Abbildung 24: Alle aufgenommenen Abkühlkurven der **Ni₁Bi₉**-Legierung zeitlich zueinander verschoben
 a) im Bereich der Liquidusanomalien
 b) im Bereich Anomalien des Eutektikums
 Rot gekennzeichnet ist die zu Abb. 29(c) gehörige Kurve

445°C und 437°C. Anhand eines für diese Konzentration passenden Literaturwerts [74] von ca. 455°C lässt sich die Unterkühlung mit 5–13°C vergleichsweise genau quantifizieren. Anders als bei α -PdBi₂ ist in keinem Fall vorher eine zusätzliche Abweichung vom Grundverlauf zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass im Fall von NiBi₃ keinerlei Tendenz zu einer dem markanten Temperaturanstieg vorausgehenden Kristallisation besteht.

Auch in diesem Fall zeigt das Eutektikum sehr starke Unterkühlung und mit einem nahezu senkrechten Anstieg um fast 16°C den stärksten aller drei gemessenen bismuthaltigen Schmelzlösungen. Das Eutektikum dieses binären Systems hat nahezu die gleiche Temperatur wie reines Bismut (271°C). Mit einem Temperaturbereich von 259°C bis 230°C ergibt dies eine Unterkühlung zwischen 11 und 41°C, wobei letztere zum in Abb. 29(c) gezeigten gehört. Diese zeigen darüber hinaus besonders deutlich, wie der kurzzeitige, starke Temperaturanstieg mit sinkender Erstarrungstemperatur zunimmt (s. Abb. 24(a), Verlauf 6 und 7).

NiBi₃-Kristalle wurden identisch zu α -PdBi₂-Kristallen gewonnen und gemessen. Das Diffraktogramm ist ebenfalls in Abb. 30 zu sehen und zeigt NiBi₃ als Hauptphase mit einer bismutreichen Matrix als Fremdphase.

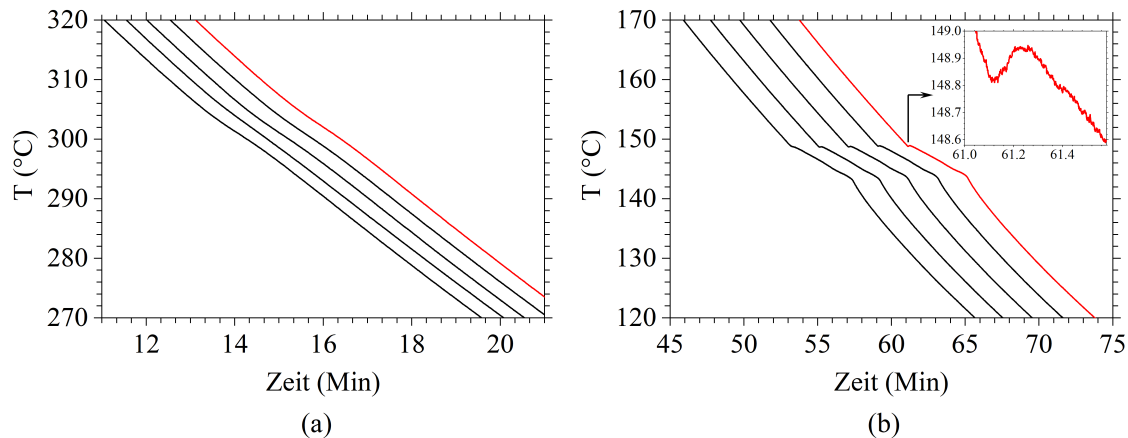


Abbildung 25: Alle aufgenommenen Abkühlkurven der **Sb₁In₉**-Legierung zeitlich zueinander verschoben

a) im Bereich der Liquidusanomalien

b) im Bereich der Anomalien des Eutektikums. Zusätzlich ist der Anfang der fünften Anomalie vergrößert dargestellt, um den minimalen Temperaturanstieg zu verdeutlichen. Eine derartige Signatur weisen alle Verläufe bis auf den ersten auf.

Rot gekennzeichnet ist die zu Abb. 29(d) gehörige Kurve.

SbIn Keine der gemessenen Anomalien (s. Abb. 25(a)) verursacht durch die SbIn-Phase zeigte in diesem Fall einen markanten Temperaturanstieg, weshalb die Anomalie in der Abkühlkurve in Abb. 29(d) schwerer zu erkennen ist. Diese Form der Anomalie deutet noch stärker als bei α -MnBi auf deutlich niedrigere Unterkühlung hin, zumal die Temperatur von 307°C für alle gemessenen Kurven gilt, da quasi keine Streuung verzeichnet werden kann. Zwar wird die Liquidustemperatur nach Sharma et al. [70] mit 347°C angegeben, jedoch wird dort auch auf die Messungen von Liu et al. [77] hingewiesen, welche einen Wert von 315°C angeben, was die Annahme der sehr geringen Unterkühlung stützt.

Das Eutektikum ist mit 5°C unter dem Literaturwert von 154°C sehr geringfügig unterkühlt und zeigt nahezu keine Streuung seitens der Temperatur. Dennoch ist ein minimaler Temperaturanstieg von etwa 0.1°C in allen Anomalien bis auf die erste zu sehen. Als Beispiel ist in Abb. 25(b) die Anomalie des fünften Verlaufs vergrößert dargestellt.

Die entstandenen SbIn-Kristalle wurden gemörsert und mit Cu-K α -Strahlung gemessen. Das resultierende Diffraktogramm ist in Abb. 30 zu sehen und weist

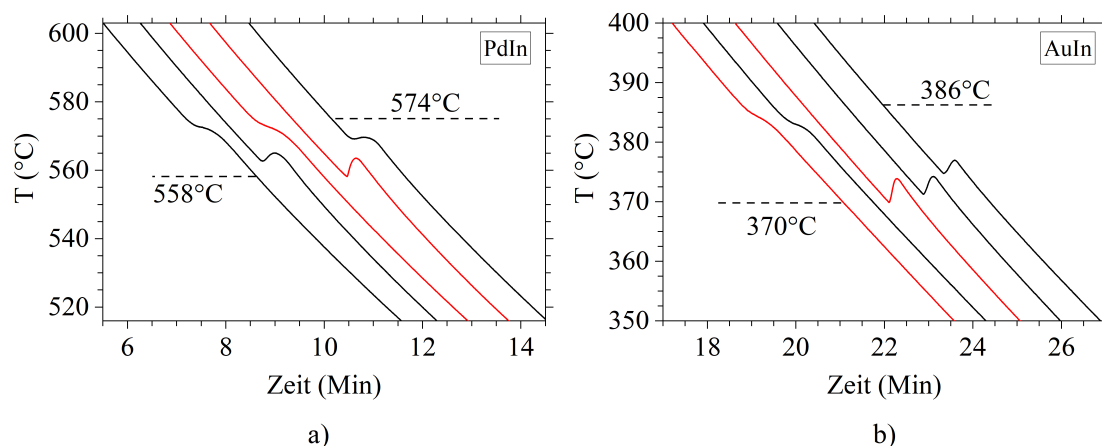


Abbildung 26: a) Abkühlkurven des **Pd₁In₉**-Systems

b) Abkühlkurven des **Au₁In₉**-Systems

zeitlich zueinander verschoben im Bereich der Liquidusanomalie. In beiden Fällen sind sowohl Anomalien mit einem kurzen, starken Temperaturanstieg zu sehen, als auch Anomalien, welche keinen aufweisen. Im Fall von PdIn₃ wechseln sich diese jedes Mal ab.

Mit rot sind die in Abb. 29(e) und (f) gezeigten Kurven gekennzeichnet; Die zugehörigen Anomalien der Eutektika sind in Abb. 27 zu sehen

eindeutig SbIn als Hauptphase mit quasireinem Indium als Fremdphase nach.

PdIn Die PdIn₃-Phase zeigt den stark statistischen Charakter der Unterkühlung wie schon die bereits erläuterten Anomalien durch den Temperaturbereich, in dem die Anomalien auftreten. Zusätzlich jedoch zeigen die Abkühlverläufe dieses binären Systems darüber hinaus Liquidusanomalien sowohl mit, als auch ohne deutliche Temperaturanstiege. Die Statistik wird unterstrichen durch ein Abwechseln dieses Verhaltens von einem Abkühlverlauf zum Nächsten. Diese Charakteristik ist in Abb.26(a) zu sehen, worin alle 5 aufgenommenen Kurven der PdIn-Schmelzlösung im Bereich der Liquidusanomalie abgebildet sind. Ebenso wird dabei der große Temperaturbereich von 16°C deutlich. Anhand von Literaturwerten [75] lässt sich die Liquidustemperatur bei 10% Pd auf ca. 580–600°C beziffern, was eine Unterkühlung von 6–26°C für jene Anomalien ohne Temperaturanstieg und zwischen 22°C und 48°C für jene mit signifikantem Anstieg bedeutet. Vorausgreifend auf die in Kap. 5.1.2 aufgeführten

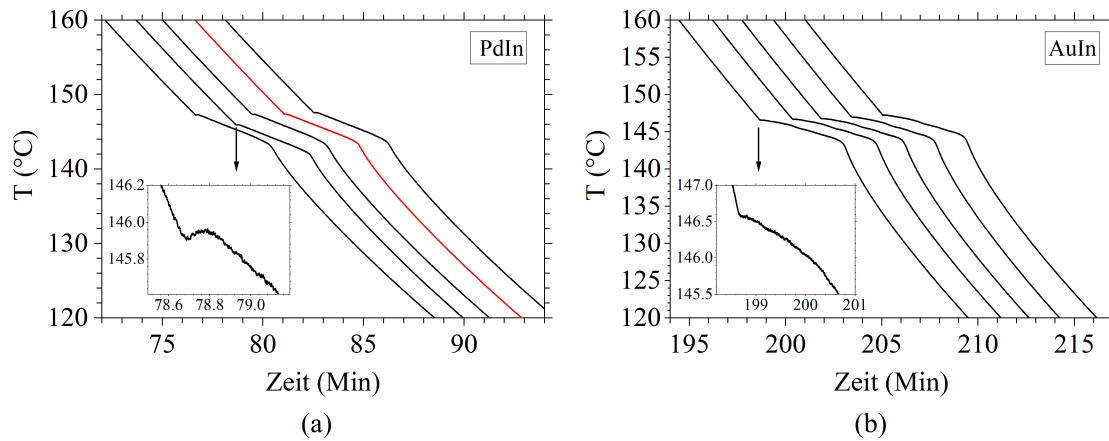


Abbildung 27: a) Abkühlkurven des **Pd₁In₉**-Eutektikums
 b) Abkühlkurven des **Au₁In₉**-Eutektikums
 zeitlich zueinander verschoben. Die Liquiduskurven sind bereits in Abb. 26 zu sehen. Die rote Kurve in PdIn-Diagramm kennzeichnet das Eutektikum aus Abb. 29(e). Im Fall der in Abb. 26 gezeigten AuIn-Probe wurde das Eutektikum nur einmal aufgenommen. Die hier gezeigten Kurven wurden an einer zweiten AuIn-Probe identischer Einwaage aufgenommen, um auch an diesem System das Verhalten des Eutektikums zu untersuchen.

Werte sind in Abb. 28(a) die Liquidustemperaturen gegen den jeweiligen Wert für $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ (s. hierzu Abb. 31 und Tab. 12) aufgetragen. Unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs und einem Wert von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}} = 0$ für ein völliges Ausbleiben der Unterkühlung lässt sich die Liquidustemperatur grob mit etwa 606°C beziffern, ein Wert, der gut zum erwarteten Temperaturbereich passt.

Die zugehörigen Anomalien des Eutektikums zeigen, ebenso wie die Eutektika des SbIn-Systems nahezu keine Streuung der Temperatur (s. Abb. 27(a)) und liegen bei ca. 147°C, was laut Literatur eine Unterkühlung von 8°C bedeutet. Ebenso zeigen sie wie schon die Anomalien des SbIn-Eutektikums zu Beginn der Anomalie einen minimalen Anstieg von nur etwa 0,05°C, den vierten Verlauf ausgenommen. Auch hiervon ist als Beispiel eine Vergrößerung des zweiten Verlaufs in Abb. 27(a) zu sehen.

Das Diffraktogramm der entstandenen Kristalle zeigt die Anwesenheit von Indium als Nebenphase und eine den Kristallen zuzuordnende Hauptphase. Da für PdIn₃ keine strukturellen Daten in der Literatur zu finden waren, konnten

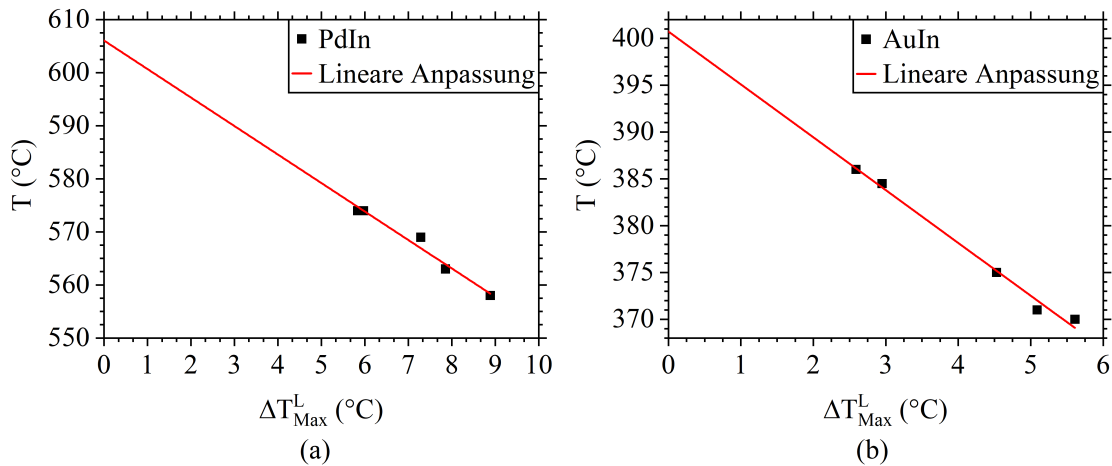


Abbildung 28: Anomalietemperatur gegen den jeweiligen Wert für $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ (s. Kap. 5.1.2 → Abb. 31) für

a) die Liquidusanomalien des PdIn-Systems (Tab. 12)

b) die Liquidusanomalien des AuIn-Systems (Tab. 13)

die Kristalle anhand des Diffraktogramms nicht eindeutig dieser Phase zugeordnet werden. Aufgrund dessen wurden mehrere Kristalle mit einer Gesamtmasse von 69 mg in Königswasser aufgelöst und mittels ICP gemessen. Das Ergebnis zeigte eine Zusammensetzung von 18.84 mg Palladium und 51.66 mg Indium. Umgerechnet ergibt das einen atomares Verhältnis von 28.2 at.-% Palladium und 71.8 at.-% Indium. Dies weicht zwar vom erwarteten Verhältnis von 25:75 ab, deutet jedoch stark darauf hin, dass die entstandene Phase tatsächlich PdIn_3 ist.

AuIn Ebenso wie die Liquidusanomalien der PdIn_3 -Phase weisen auch die in diesem Fall detektierten Anomalien hervorgerufen durch die AuIn_2 -Phase teils deutliche Temperaturanstiege, teils nichts dergleichen auf. Sämtliche Abkühlverläufe sind im Bereich der Liquidusanomalien in Abb. 26(b) abgebildet. Auch in diesem Fall ergibt sich ein Temperaturbereich von 16 °C. Der anzunehmende Liquidus ist laut Literatur [76] mit ca. 410 °C beziffert, was selbst für die ersten beiden Anomalien, welche keinerlei Anstieg zeigen, eine Unterkühlung von 24 °C bedeutet, für die weiteren Anomalien bis zu 40 °C.

Auch für diese Liquidusanomalien wurden die Temperaturen gegen den jeweiligen Wert von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ aufgetragen (s. Abb. 28(b)). Die entsprechende lineare Anpassung ergibt einen Wert für die Liquidustemperatur ohne Unterkühlung

von ca. 400°C . Dieser Wert steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem angenommenen Wert von 410°C .

Die Temperatur des Eutektikums wird mit $154\text{--}156^{\circ}\text{C}$ angegeben und im Fall dieser Legierung bei 149°C detektiert. Für diese Probe wurde das Eutektikum nur einmal aufgenommen (zu sehen in Kap. 5.3). Um dennoch auch in diesem Fall Informationen über das Erstarrungsverhalten des AuIn-Eutektikums zu erhalten, wurde das System an einer weiteren Probe identischer Einwaage noch einmal gemessen (s. Abb. 27(b)). Diese Daten zeigen deutlich, dass auch dieses Eutektikum wie schon jene des SbIn- und des PdIn-Systems quasi keine Streuung der Temperatur aufweist. Anders als die beiden bereits erläuterten indiumhaltigen Eutektika zeigt dieses Eutektikum nicht den geringsten Temperaturanstieg.

Das Diffraktogramm der AuIn_2 -Kristalle ist in Abb. 30 zu sehen und weist AuIn_2 als Hauptphase mit Indium als Fremdphase nach.

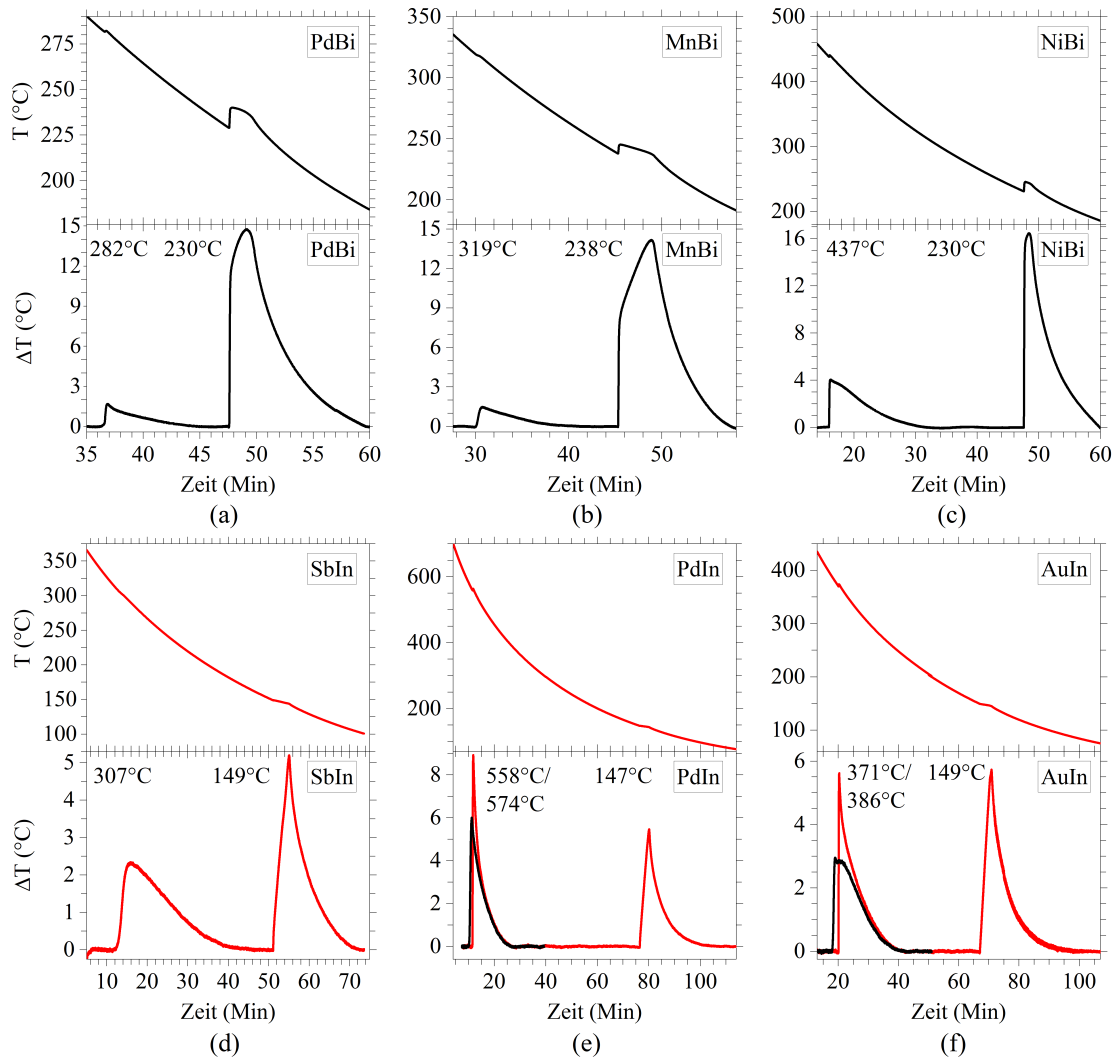


Abbildung 29: Beispielfähige Abkühlverläufe und zugehörige Anomalien nach Abzug des Untergrunds aller 6 binären Testlösungen unter 1000°C. Die Graphen von PdIn und AuIn zeigen darüber hinaus in schwarz jeweils eine jener Messungen, in welchen eine Anomalie ohne signifikanten Anstieg zu verzeichnen war

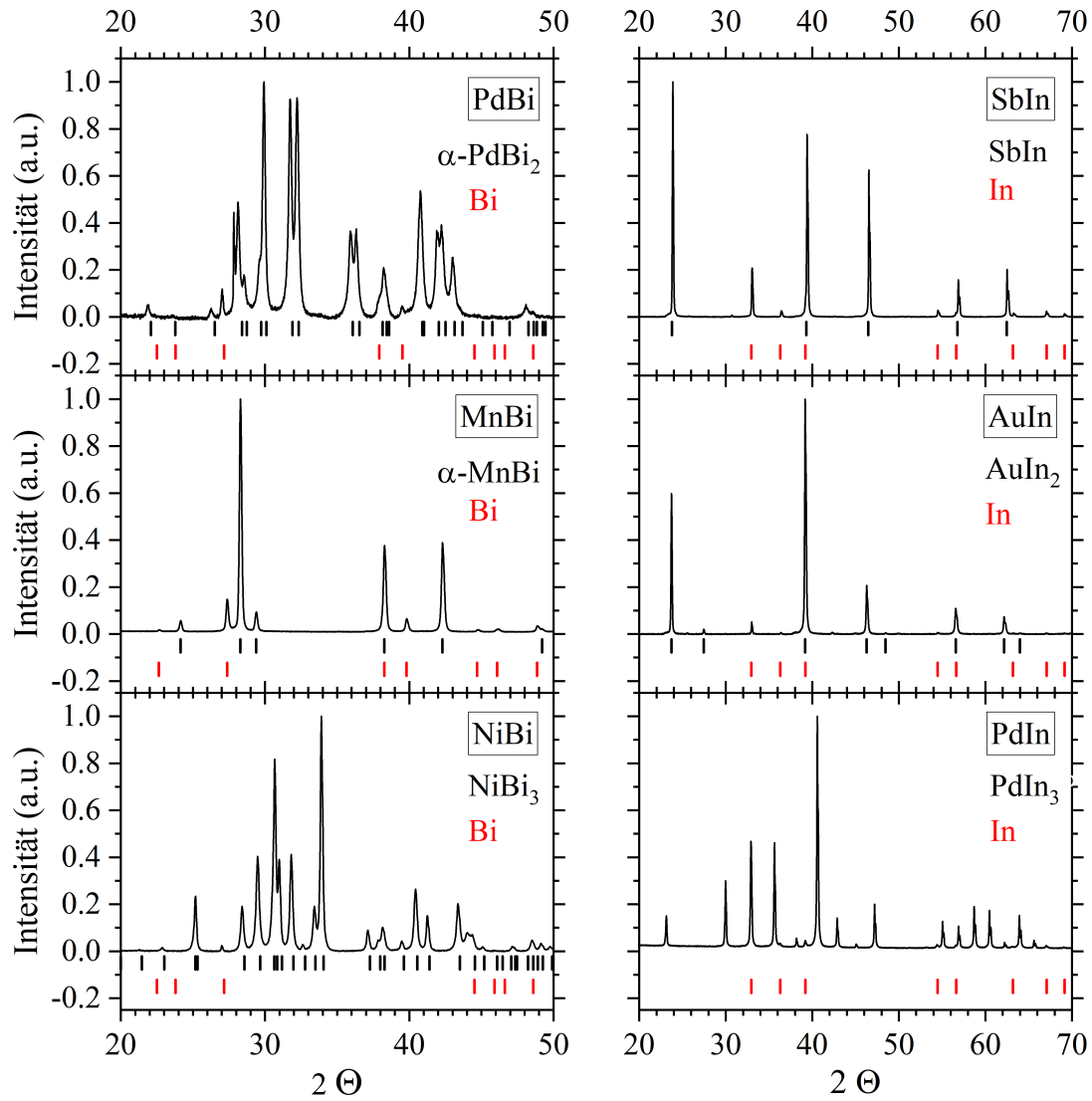


Abbildung 30: Röntgendiffraktogramme der 6 binären Testsysteme mit Maximaltemperaturen unter 1000°C; PdBi (α -PdBi₂ [78], Bi [79]), α -MnBi (MnBi [80]), NiBi (NiBi₃ [81]), SbIn (SbIn [82], In [83]), AuIn (AuIn₂ [84]), PdIn (keine Literaturdaten der binären PdIn₃-Phase vorhanden), aufgenommen mit Cu-K α -Strahlung; Sämtliche Diffraktogramme wurden an Pulver aus gemörsterten Einkristallen aufgenommen

5.1.2. Eigenschaften der Anomalien

Wie aus den Daten im vorangegangenen Kapitel zu sehen, zeigen sowohl die Liquidusanomalien wie auch die Anomalien verursacht durch das Eutektikum klare Ähnlichkeiten, jedoch auch klare Unterschiede in Form, Temperaturstreuung und Unterkühlungstendenz, sowohl untereinander, wie auch innerhalb eines einzelnen binären Systems.

Die aus Abkühlkurven und Untergrundabzügen gewonnenen Daten sind:

$T_{\text{Start}}^{\text{L}}$ Beginn des Temperaturanstiegs oder im Fall einer Anomalie ohne Temperaturanstieg (z.B. SbIn) des Beginns der Abweichung vom Grundverlauf

$\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$ Direkt aus der Abkühlkurve abgelesene Differenz zwischen lokalem Minimum und folgendem lokalem Maximum einer Anomalie. Nur relevant für Anomalien mit Temperaturanstieg (z.B. NiBi₃)

$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ Aus den Anomalien nach Abzug des Untergrunds entnommener Maximalwert der jeweiligen Kurve, bevor sie wieder absinkt

A_{L} Fläche unter dem Graphen vom Beginn des Anstiegs von ΔT bis Wiedererreichen von $\Delta T = 0$

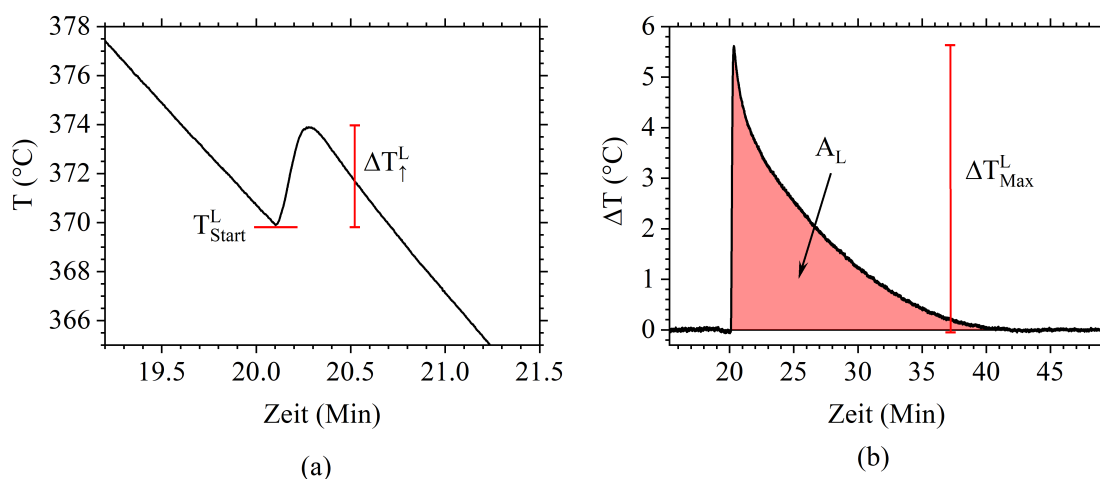


Abbildung 31: Graphisches Beispiel der aus den Abkühlverläufen vor und nach den Untergrundabzügen entnommenen Daten.

- a) Liquidusanomalie des dritten Abkühlverlaufs des AuIn-Systems
- b) Zugehörige Anomalie nach Abzug des Untergrunds

In Abb. 31 sind diese Werte am Beispiel der Liquidusanomalie des dritten Abkühlverlaufs im AuIn-System graphisch dargestellt. Für die Werte des Eutektikums ($T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$ usw.) gilt das gleiche System. In Tab. 7 sind die prozentualen Anteile (at.-%) der binären Phasen angegeben, berechnet bei der jeweiligen eutektischen Temperatur unter Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts. Aufgrund der geringen Mischbarkeit in Indium von sowohl Antimon wie auch Palladium und Gold und dem zusätzlich vernachlässigbaren eutektischen Verhältnis (s. Abb. 21(b) und (d)) kann im Fall der In-haltigen Systeme für das Eutektikum in guter Näherung von reinem Indium ausgegangen werden.

System	Pd ₁ Bi ₉	Mn ₈ Bi ₉₂	Ni ₁ Bi ₉	Sb ₁ In ₉	Pd ₁ In ₉	Au ₁ In ₉
Anteil	15	12	37.5	20	40	30
Anteil	17	4	4	0	0	0

Tabelle 7: Prozentuale Anteile (at.-%) der binären Phasen

Zeile 1) bei Erreichen der eutektischen Temperatur, nachdem der gesamte Bereich zwischen Liquidustemperatur bis zur eutektischen Temperatur im Abkühlen durchlaufen wurde

Zeile 2) innerhalb des Eutektikums

Alle Berechnungen fußen auf der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts, berechnet mit Gl. 3

PdBi Die binäre α -PdBi₂-Phase weist ausschließlich Anomalien mit Temperaturanstieg, d.h. eindeutig unterkühlte Kristallisation auf. Zusätzlich zeigen mehrere Kurven, am stärksten Kurve 3 (s. Abb. 22(a) und 32(a)) eine Abweichung vom Grundverlauf vor dem eigentlichen Temperaturanstieg. Dies äußert sich am deutlichsten nach Abzug des Untergrunds von Kurve 3, da dem rapiden Anstieg ein flacherer Anstieg vorausgeht (s. Abb. 32(a) → grün markiert). Der Einfluss dieses Phänomens wird darüber hinaus auch dahingehend deutlich, dass ΔT_{\uparrow}^L für Kurve 3 mit 0.39°C den kleinsten aller Werte annimmt (s. Tab. 8). Da Kurve 3 den niedrigsten Wert für T_{Start}^L mit 278°C aufweist, wäre jedoch gerade das Gegenteil, d.h. der höchste Wert für ΔT_{\uparrow}^L zu erwarten. Da derartiges Verhalten, wenn auch nicht so ausgeprägt, auch in Verlauf 6 und 8 aufgetreten ist (s. Abb. 32(a)), legt dies den Schluss nahe, dass im Fall von α -PdBi₂ die Möglichkeit besteht, vor der eigentlichen rapiden unterkühlten Kristallisation einen kleinen Teil der festen Phase langsamer auszuschcheiden. Bezieht man Abb. 22(a) mit ein, so wird deutlich, dass die Abweichung von Kurve 3 vor dem eigentlichen Anstieg schon bei ca. 282°C beginnt. Da bei dieser Temperatur auch in 6 der 7 weiteren Messkurven die Anomalie zu finden ist, scheint dies die Temperatur zu sein, bei der PdBi₂ in dieser Probe „im Regelfall“ ausfällt. Da gerade im Fall von Kurve 3 und abgeschwächt auch in Kurve 6 und 8 die Kristallisation in einen langsamen und einen schnellen Teil aufgeteilt ist, könnte folgenden Grund haben. Da das Phänomen zum einen weder regelmäßig auftritt noch gleichstark ausgeprägt ist, liegt ein statistischer Hintergrund nahe. So könnte es sein, dass im Fall der drei angesprochenen Kurven rein statistisch bedingt nur wenige Keime pro Zeiteinheit mit ausreichendem Radius in der Lösung gebildet wurden. Im Fall der Anomalien in den anderen Messkurven (1,2,4,5,7), welche dieses Phänomen überhaupt nicht zeigen, könnten dagegen schon bei 282°C viele Keime pro Zeiteinheit gebildet worden sein. Je größer die Anzahl an Keimen, desto mehr Kondensationspunkte sind vorhanden und desto mehr latente Wärme wird pro Zeiteinheit frei. Spätestens mit Erreichen von 278°C sind im Fall von Kurve 3 dann jedoch entweder genug Keime gebildet, um die verbleibende Kristallisation schnell von statten gehen zu lassen oder der kritische Keimradius ist aufgrund der niedrigeren Temperatur so weit verringert, dass nun an vielen Stellen in der Lösung weitere Keime entstehen und schnell wachsen. Dies würde den bereits erwähnten geringen Wert für ΔT_{\uparrow}^L für Kurve 3 erklären, da in diesem Fall dann

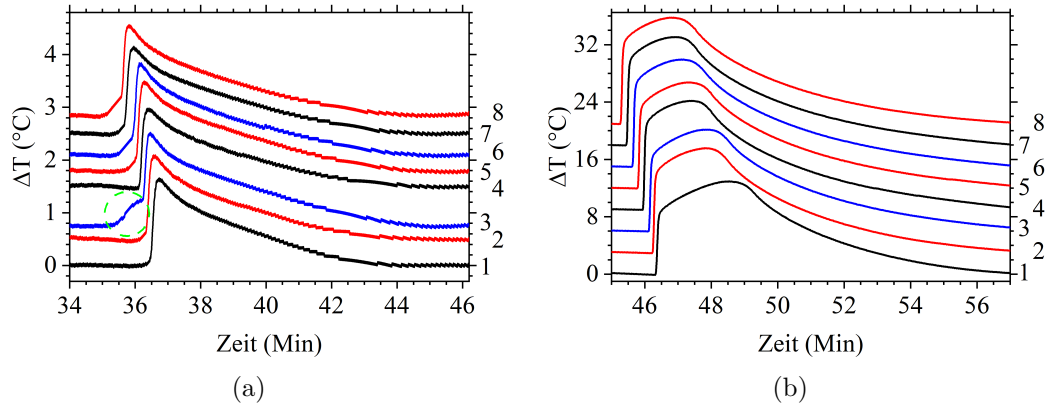


Abbildung 32: a) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Liquidusanomalien von α -PdBi₂
 b) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Anomalien des Eutektikums. In (a) ist der dem rapiden Anstieg vorausgehende weniger steile Anstieg in den Kurven 3, 6 und 8 grün markiert

aufgrund der vorangegangenen Kristallisation zum Zeitpunkt des rapiden Anstiegs weniger latente frei wird, da schon ein Teil „verbraucht“ ist. Die maximale Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ zeigt, dass trotz einer „aufgeteilten“ Kristallisation die maximale Differenz $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ nicht zwangsläufig ebenfalls geringer ist, was gerade bezüglich der Detektierbarkeit einer Anomalie signifikant ist. Die Flächen A_{L} unter den Graphen, welche in allen Fällen nahezu gleich sein sollten, weisen deutliche Schwankung auf. Grund hierfür ist, dass der Abstand zwischen Liquidusanomalien und den Anomalien des Eutektikums zu gering war (nur ca. 40°C zwischen dem Einsetzen beider Anomalien, s. Abb. 22) und somit eine absolut identische Anpassung des Untergrunds für alle Kurven nicht möglich war. Für die Größe $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ war der etwaige Anpassungsfehler nahezu unerheblich, für die Berechnung der Flächen jedoch nicht.

Die Anomalien des Eutektikums zeigen den erwarteten Zusammenhang von $T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$ und $T_{\text{Anstieg}}^{\text{Eu}}$ (je niedriger ersteres, desto höher letzteres). Dabei ist auffällig, dass nach einem niedrigeren Anstieg, insbesondere in Verlauf 1 (8.2°C) ein umso längerer, aber weniger steiler Anstieg bis zum Erreichen von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ folgt (s. Abb. 32(b)). Dieser beläuft sich bei Kurve 1 auf ca. 120 Sekunden, bei Verlauf 3 ($T_{\text{Anstieg}}^{\text{Eu}} = 10.2^\circ\text{C}$) auf ca. 100 Sekunden und bei Verlauf 4 (höchster Wert von $\Delta T_{\text{Anstieg}}^{\text{Eu}}$ mit 11.9°C) auf nur noch ca. 80 Sekunden. Dieser Zusammenhang zeigt deutlich, wie sich die ausfallende Gesamtmasse des Eu-

	$T_{\text{Start}}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$	A_{L}	$T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$	A_{Eu}
1	281.5	0.56	1.7	4.3	233.6	8.2	12.9	62.3
2	281.6	0.47	1.6	4.2	228.6	10.9	14.5	65.1
3	278	0.39	1.8	5.5	229.5	10.2	14.1	67.7
4	282.5	0.47	1.5	4.2	225.9	11.9	15.1	68.4
5	281.7	0.47	1.7	5	228.9	11.1	14.7	67.9
6	280.9	0.39	1.7	5	228.3	11.4	14.9	68
7	282.3	0.39	1.6	5	227.7	11.6	15.2	68.5
8	281.3	0.47	1.7	5.4	229.1	11.2	14.7	67.5
∅	281.2	0.45	1.7	4.8	229	10.8	14.5	67

Tabelle 8: Ergebniszusammenfassung der Messungen am PdBi-Systems Alle Temperaturwerte in °C, die nominelle Einheit der Flächen A_{L} und A_{Eu} sind °C·Min; $\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$ und $\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$ sind direkt den Abkühlkurven entnommen, da diese Werte Fit-unabhängig sind

tektikums je nach Starttemperatur $T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$ in die Bereiche eines nahezu instantanem Erstarrens mit rapidem Temperaturanstieg und eines anschließenden langsameren Erstarrens aufteilt. Die Flächen unter den Graphen sind zwar nicht völlig identisch, jedoch weicht ausschließlich die errechnete Fläche von Kurve 1 um mehr als 5% von der Größen von Verlauf 7 ab. Alle anderen Flächen sind um maximal 5% kleiner als die Maximalfläche, was zeigt, dass die gesamte über den Messdraht detektierte Wärme jedes Mal vergleichbar war ³¹.

³¹Unterschiedliche Wärmeabfuhraten über Draht, Thermoelement und Umgebung beeinflusst durch die verschiedenen Erstarrungsgeschwindigkeiten können natürlich nicht 100%ig ausgeschlossen werden

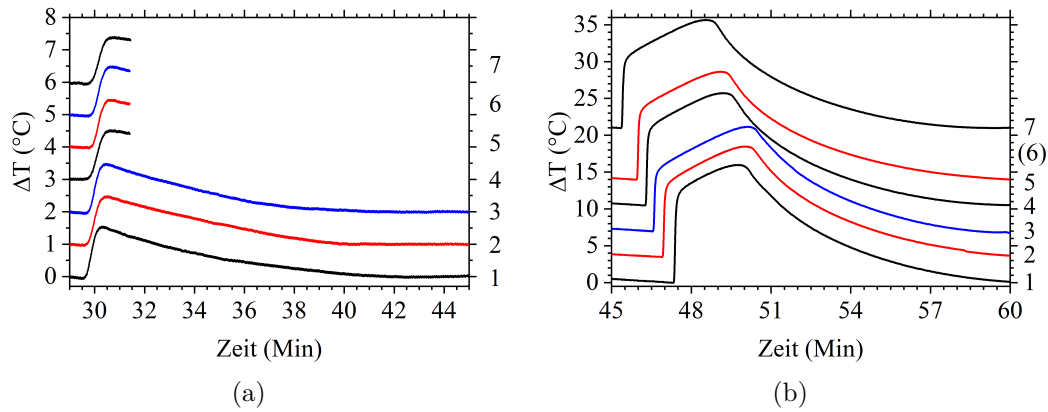


Abbildung 33: a) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Liquidusanomalien von α -MnBi

b) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Anomalien des Eutektikums;

die 4 verbliebenen Liquiduskurven sind nicht gezeigt, da im Signalbereich dieser Kurven Störungen auftraten (in Abb. 23(a) nicht zu erkennen), die keine Auswertung erlaubten. Zusätzlich ist die sechste Kurve des Eutektikums ausgenommen, da die Anpassung dort kein mit den anderen Verläufen vergleichbares Ergebnis erbracht hat.

MnBi Keine der von α -MnBi verursachten Anomalien weist einen Temperaturanstieg auf, wenngleich dieses Ausbleiben, wie bereits erwähnt, auch auf die geringe zu erwartende Menge an α -MnBi-Phase zurückgeführt werden kann. Aufgrund von Signalstörungen (in Abb. 23(a) nicht zu erkennen), sind nur die ersten drei Liquidusverläufe nach Abzug des Untergrunds vollständig abgebildet (s. Abb. 33(a)). $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ ist für alle Kurven vergleichbar. Anders als im Fall von α -PdBi₂, welches bei einigen Verläufen eine der rapiden Kristallisation vorangehende langsame Kristallisation vermuten lässt, ist bei α -MnBi in keinem Fall eine abrupte Veränderung der Kristallisationsrate zu erkennen. Auch der Anstieg der Anomalie bis zum Erreichen von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ ist weniger steil, da der abrupte Temperaturanstieg im Abkühlen ausgeblieben ist.

Wie schon die Anomalien des Eutektikums von PdBi zeigen auch die Anomalien des MnBi-Eutektikums einen steigenden Wert von $\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$ mit sinkender Starttemperatur $T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$. Ebenso zeigen diese Anomalien einen umso längeren flachen Anstieg von ΔT_{Eu} (s. Abb. 33(b)) bis zum Erreichen von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ je höher die Starttemperatur des Eutektikums ist. Noch deutlicher als im PdBi-Eutektikum ist hierbei zu sehen, dass diese Anomalien trotz starker Unter-

de in $\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$ (7.3°C in Verlauf 3 bis 11.4°C in Verlauf 1) dennoch vergleichbare Werte für $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ erreichen.

	$T_{\text{Start}}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$	A_{L}	$T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$	A_{Eu}
1	321.2	—	1.6	7	228.8	11.4	16	85.8
2	320.9	—	1.5	6.8	234.1	9	15	87.1
3	319.2	—	1.5	6	237.9	7.3	14.1	81.8
4	318.8	—	1.5	—	233.9	9.6	15.3	84.9
5	317.4	—	1.5	—	234.2	8.7	14.6	84.3
6	314.8	—	1.5	—	235.4	8.5	—	—
7	314.6	—	1.4	—	235.8	8.6	14.7	83.2
\emptyset	318.1	—	1.5	6.6	234.3	9	15	84.5

Tabelle 9: Ergebniszusammenfassung der Messungen am MnBi-System. Alle Temperaturwerte in $^{\circ}\text{C}$, die nominelle Einheit der Flächen A_{L} und A_{Eu} sind $^{\circ}\text{C}\cdot\text{Min}$

NiBi Die NiBi₃-Anomalien weisen wie im Fall von $\alpha\text{-PdBi}_2$ ausnahmslos einen starken Temperaturanstieg auf, welcher in seiner Größe (vergleichbarer Wert: $\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$) noch deutlich stärker ist. Hauptgrund hierfür das unterschiedliche atomare Verhältnis der beiden binären Phasen (1:2 gegen 1:3) und der eutektischen Verhältnisse (5.8% und 1%), wodurch ein höherer Anteil an NiBi₃-Phase aus der Lösung ausfällt (s. Tab. 7). Dies zeigt sich auch in den Werten für $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$. In ihrer Form zeigen die NiBi₃-Anomalien ein Verhalten, das mit dem der bis-mutreichen Eutektika vergleichbar ist (s. Abb. 34(a)). So erreichen die Kurven 2, 4, 6, 8 und 9, welche die niedrigeren Werte für $T_{\text{Start}}^{\text{L}}$ und die höheren Werte für $\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$, also die stärkere Unterkühlung aufweisen, ihren Maximalwert $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ nahezu sofort. Die restlichen Kurven, insbesondere Kurve 5 zeigen dagegen ein deutlich zeitversetztes Erreichen von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ und gleichzeitig die höheren Werte für $T_{\text{Start}}^{\text{L}}$ und die niedrigeren Werte für $\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$. Dies zeigt, wie eine umso geringere Unterkühlung mit kleinerer abrupt ausfallender Kristallmenge eine umso stärkere anschließende Kristallisation nach sich zieht. Wie schon im Fall der Eutektika werden hierdurch im Endeffekt vergleichbare Werte für $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ erreicht, selbst wenn sich die Werte für $\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$ deutlich unterscheiden (Die Werte der Anomalien der Verläufe 5 und 6 machen dies besonders deutlich). Die Flächen unter den Liquidusanomalien zeigen erneut die vergleichbare Menge

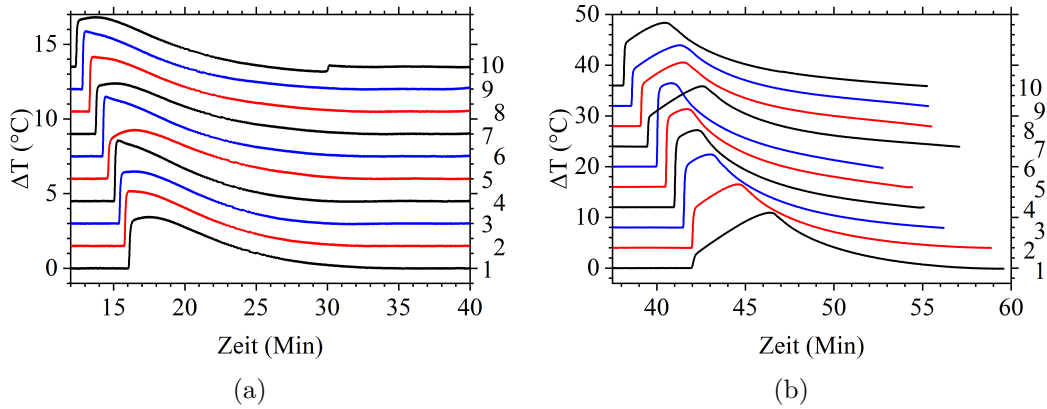


Abbildung 34: a) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Liquidusanomalien von NiBi
 b) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Anomalien des Eutektikums

an abgeführter latenter Wärme, unabhängig vom Grad der Unterkühlung. Die Anomalien des Eutektikums verhalten sich in ihrer Form vergleichbar zu jenen des PdBi- und des MnBi-Systems (s. Abb. 34(b)). Die Werte für A_{Eu} zeigen eine für jeden Verlauf vergleichbare Menge latenter Wärme, welche über den Draht abgeführt wird. Zusätzlich zeigt ein Vergleich von Verlauf 1 und Verlauf 6 bislang am deutlichsten den bereits angesprochenen Zusammenhang von $T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$, $\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$ und das Erreichen von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$. Während das Eutektikum in Verlauf 1 bereits bei 258.6°C erstarrt, beginnt dies für Verlauf 6 erst bei 230.8°C. Im ersten Fall beträgt $\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$ nur 1.4°C, im zweitem Fall 14.5°C. Dafür beträgt die Zeit bis zum Erreichen von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ für Verlauf 1 4.2 Minuten, für Verlauf 6 nur 36 Sekunden.

	$T_{\text{Start}}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$	A_{L}	$T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$	A_{Eu}
1	440.4	1.2	3.4	24.9	258.6	1.4	10.8	69.9
2	439	1.8	3.7	23.3	247.5	6.8	12.5	73.7
3	441	1.5	3.5	22.8	239.4	11.1	14.4	73.2
4	437.4	2.4	4	22.9	236.1	12.4	14.2	73.5
5	444.8	0.9	3.2	24.8	235.5	12.7	15.3	74.7
6	438.1	2.5	4	24	230.8	14.5	16.5	73.5
7	441.8	1.6	3.4	24.9	252.2	5.2	12	76.9
8	439.5	2.1	3.6	25.3	247	7.5	12.6	79
9	437.5	2.3	3.9	25.3	249	6.4	12	78
10	441.4	1.6	3.3	—	247.1	7.6	12	75
\emptyset	440	1.8	3.6	24.2	244.3	8.6	13.2	74.7

Tabelle 10: Ergebniszusammenfassung der Messungen am NiBi-System. Alle Temperaturwerte in °C, die nominelle Einheit der Flächen A_{L} und A_{Eu} sind °C·Min; Die Liquidusfläche von Kurve 10 ist nicht aufgeführt. Wie die Kurve zeigt, ist in diesem Verlauf ein Sprung im Signal aufgetreten

SbIn Keine der detektierten SbIn-Anomalien zeigt einen Temperaturanstieg, dagegen jedoch identische Starttemperaturen, nahezu identische Maximaldifferenzen und berechnete Flächen, welche nur um maximal 5% vom Durchschnittswert abweichen. Dies steht im klaren Gegensatz zu den Anomalien der bismuthaltigen Binären einschließlich der α -MnBi-Phase. Deren Anomalien zeigen zwar ebenfalls keinen Temperaturanstieg, aber dennoch eine klare Streuung der Starttemperatur. All dies deutet darauf hin, dass die SbIn-Phase ein im Vergleich zu den bismuthaltigen binären Phasen deutlich „ruhigeres“ Kristallisationsverhalten aufweist. Vergleicht man bspw. die Kristalle der NiBi₃-Phase mit jenen der SbIn-Phase (s. Abb. 36), so zeigt sich, dass Erstere in kleinen, dünnen, nadelförmigen Kristallen erstarrt ist, welche zwar eindeutig eine Vorzugsrichtung besitzen, jedoch einen schlechten Habitus und sehr geringe Größe aufweisen. Der zum Vergleich abgebildete SbIn-Kristall ist trotz der hohen Abkühlrate deutlich größer und zeigt bereits klar ausgebildete Facetten.

Auch die Anomalien des Eutektikums (nahezu reines Indium, s. Tab. 7) sind beinahe identisch bezüglich Temperatur, Maximaldifferenz und Fläche. Im Gegensatz zu den bismuthaltigen Eutektika, welche sich durch ein unvorhersagbares Zusammenspiel aus unterkühlungsabhängigem, rapidem Anstieg und anschließendem abgeflachtem Anstieg von ΔT_{Eu} auszeichnen, so unterscheiden

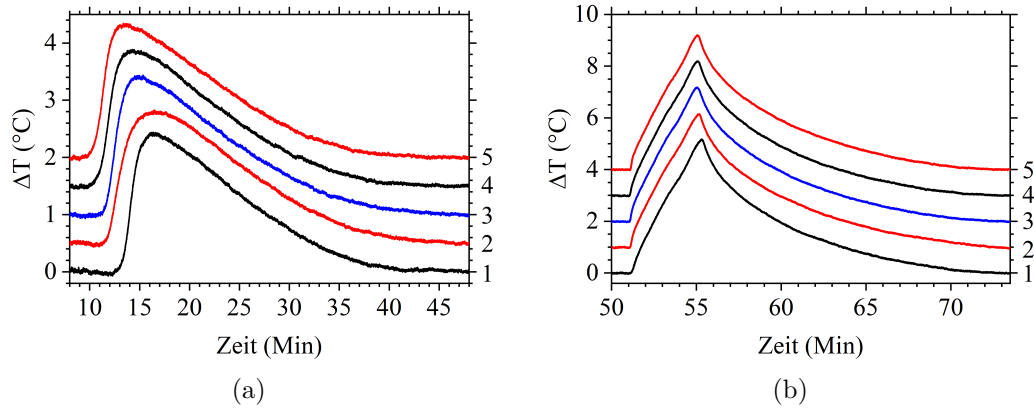


Abbildung 35: a) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Liquidusanomalien von SbIn
b) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Anomalien des Eutektikums

sich die Anomalien dieses Eutektikums nahezu überhaupt nicht, erkennbar an $T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$, $\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$, $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ und A_{Eu} .³²

	$T_{\text{Start}}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$	A_{L}	$T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$	A_{Eu}
1	307	—	2.4	31.6	149	—	5.2	34.5
2	307	—	2.3	33.6	149	0.06	5.1	35.6
3	307	—	2.4	32.7	149	0.08	5.1	33.9
4	307	—	2.4	31.7	149	0.04	5.2	34.8
5	307	—	2.3	30.9	149	0.12	5.2	34.9
∅	307	—	2.4	32.1	149	0.07	5.2	34.7

Tabelle 11: Ergebniszusammenfassung der Messungen am SbIn-System. Alle Temperaturwerte in °C, die nominelle Einheit der Flächen A_{L} und A_{Eu} sind °C·Min

³²Hauptgrund für die Verwendung des SbIn-Eutektikums als Vergleichsanomalie für die Kontaktierungsversuche, zu sehen in Kap. 4.5.3

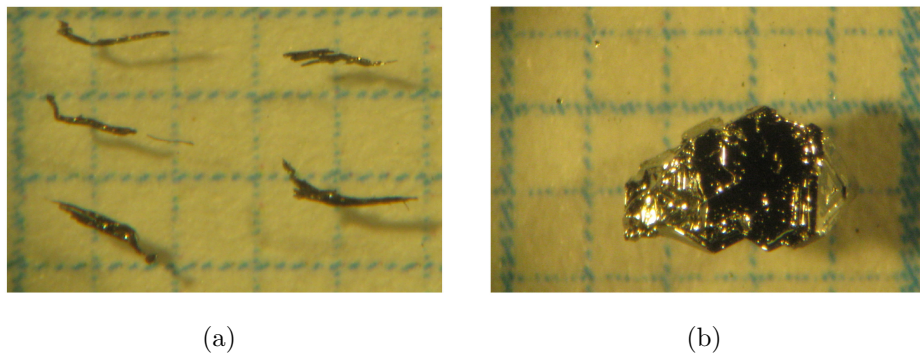


Abbildung 36: NiBi_3 -Kristalle und ein SbIn -Kristall nach unbeeinflusstem, schnellen Abkühlen im direkten Vergleich.

PdIn Wie bereits erwähnt, zeigen die Liquidusanomalien der PdIn_3 -Phase ein alternierendes Verhalten zwischen starker Unterkühlung und einem starken Anstieg auf der einen Seite und schwacher Unterkühlung auf der anderen Seite, welche keinerlei Anstieg der Kurve zur Folge hatte. Noch deutlicher als die Anomalien der NiBi_3 -Phase folgen die Anomalien der PdIn_3 -Phase hierbei dem erwarteten Zusammenhang einer sinkenden Starttemperatur und einem umso größeren Anstieg der auftretenden Anomalie. Anders als bei den Anomalien von NiBi_3 jedoch ist bei den hier aufgetretenen Anomalien von Verlauf 2, 4 und 5 (alle eindeutig unterkühlt) kein flacher, dem rapiden Temperaturanstieg folgender Anstieg von ΔT_L zu erkennen (s. Abb. 37(a)), nicht einmal in Verlauf 5, welcher nur 0.5°C für ΔT_{\uparrow}^L zeigt. Die Flächen unter den Liquidusanomalien zeigen wie schon bei NiBi_3 , dass unabhängig vom Grad der Unterkühlung in jedem Fall insgesamt eine vergleichbare Menge latenter Wärme freigesetzt wurde, in diesem Fall jedoch auch im Vergleich von stark und schwach unterkühlten Anomalien³³. Daraus folgt, dass PdIn_3 auf der einen und NiBi_3 auf der anderen Seite zwar beide zur Unterkühlung neigen (letzteres offensichtlich stärker), sich innerhalb der Unterkühlung aber dennoch anders verhalten.

Das Eutektikum verhält sich quasi identisch zum Eutektikum von SbIn (ebenfalls nahezu reines Indium, s. Tab. 7, ohne nennenswerte Streuung innerhalb der Werte.

AuIn Ähnlich zur PdIn -Schmelzlösung zeigen auch die Kühlkurven, welche an der

³³Dies ist zu erwarten, da egal ob unterkühlt oder nicht jedes Mal die gleiche Gesamtmenge ausfallen sollte. Hier kann dies jedoch erstmals in dieser Arbeit auch zwischen Anomalien mit und ohne Temperaturanstieg verdeutlicht werden

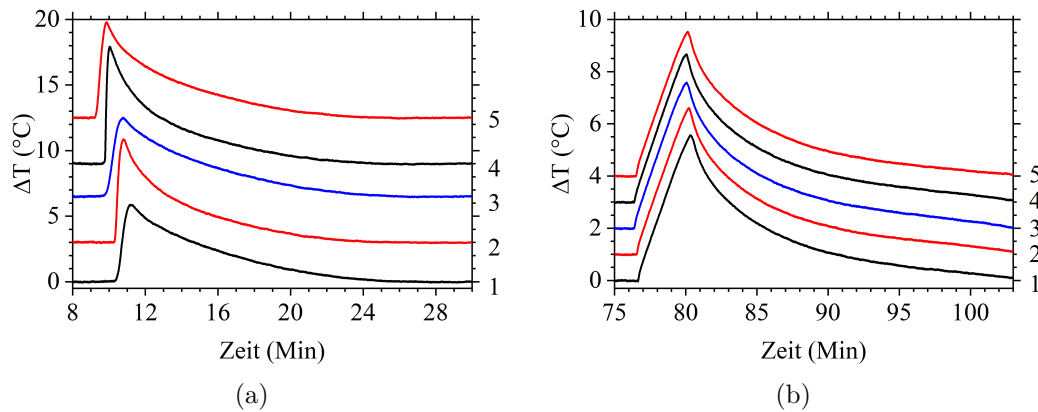


Abbildung 37: a) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Liquidusanomalien von PdIn
 b) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Anomalien des Eutektikums

AuIn-Lösung aufgenommen wurden sowohl Liquidusanomalien mit significantem Anstieg der Temperatur, als auch solche, in welchen die Temperaturkurve nur kurzzeitig flacher wird. In diesem Fall zeigen die beiden ersten Abkühlverläufe keinen, die Folgenden dagegen einen starken Anstieg. Dieser Unterschied macht sich äußerst stark in der Form der Anomalien nach Abzug des Untergrunds bemerkbar (s. Abb. 38(a)). Hierbei ist der Unterschied der Flächen des ersten und des zweiten Verlaufs äußerst auffällig, da der Wert für A_L für die erste Kurve nur etwas mehr als der Hälfte der Fläche der zweiten Kurve entspricht. Eine solch starke Abweichung deutet sehr stark auf eine deutlich geringere Gesamtmenge der in diesem Fall ausgefallenen AuIn_2 -Phase hin. Da es sich hierbei um die erste Abkühlkurve handelt, legt dies den Schluss nahe, dass 60 Minuten bei 600°C vor dem ersten Abkühlen nicht ausgereicht haben, um das gesamte Gold durch Indium zu lösen. Dies hätte zum einen eine geringere Menge an ausfallender AuIn_2 -Phase zur Folge gehabt und zum anderen verbliebenes Gold in der Lösung, welches als Kondensationskeim fungiert und eine Unterkühlung unterbunden haben könnte. Da der Wert für A_L im zweiten Verlauf bereits nahe am Wert der folgenden Verläufe liegt (diese sind eindeutig unterkühlt, weshalb dort definitiv von einer homogenen Lösung ausgegangen werden kann), scheint in diesem Fall das Gold komplett gelöst gewesen zu sein und das Ausbleiben eines starken Temperaturanstiegs rein statischer Na-

	$T_{\text{Start}}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$	A_{L}	$T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$	A_{Eu}
1	574	—	5.8	28.9	147	0.05	5.6	41.2
2	563	2.3	7.9	28.3	146	0.05	5.6	41.7
3	574	—	6	29.2	147	0.02	5.6	42.3
4	558	5.3	8.9	30	147	—	5.7	42.4
5	569	0.5	7.3	29.6	148	0.03	5.5	39.7
\emptyset	568	2.7	7.2	29.2	147	0.04	5.6	41.5

Tabelle 12: Ergebniszusammenfassung der Messungen am PdIn-System. Alle Temperaturwerte in °C, die nominelle Einheit der Flächen A_{L} und A_{Eu} sind °C·Min

tur ³⁴. Die Anomalien des Eutektikums verhalten sich wie die Anomalien des SbIn- und des PdIn-Systems (vernachlässigbare Löslichkeit von Gold etc.), wenngleich in diesem Fall kein noch so kleiner Anstieg der Temperatur zu Beginn aufgetreten ist. Es tritt keine Schwankung von $T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$ auf. Ebenso ist die Schwankung von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ und A_{Eu} zu vernachlässigen. Der aufmerksame Leser wird sich zudem erinnern, dass diese mit erweiterter Bodenkontaktierung aufgenommen wurden. Gerade im Vergleich mit den entsprechenden Anomalien im PdIn-System fallen die Werte für $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ und A_{Eu} deutlich größer aus, obwohl die absolute Mengen des Eutektikums in beiden Fällen vergleichbar ist. Wie aus den Phasendiagrammen für PdIn und AuIn hervorgeht, ist die Mischbarkeit von Pd und Au in Indium vernachlässigbar und das eutektische Verhältnis ist nahezu 0%. Dies bedeutet, dass nahezu die gesamten Mengen von Palladium (0.46 g) und Gold (0.803 g) in der binären Phase gebunden werden. Zieht man das hierfür notwendige Indium ab (In für PdIn₃: 1.49 g; In für AuIn₂: 0.94 g), so bleibt im Fall des PdIn-Systems eine Menge von 3.03 g, im Fall des AuIn-Systems eine Menge von 3.31 g übrig (10% Unterschied). Dennoch sind die durchschnittlichen Werte für $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ und A_{Eu} im Fall des AuIn-Systems um 66% und 34% größer, was erneut die höhere Sensitivität der erweiterten Bodenkontaktierung verdeutlicht. Die Anomalie des AuIn-Eutektikums mit einfacher Bodenkontaktierung ist in diesem Kapitel nicht zu sehen, jedoch in Kap. 5.3 und kann mit den Anomalien aus Abb. 38(b) verglichen werden.

³⁴Da der Wert von A_{L} im zweiten Verlauf geringfügig unter den folgenden liegt, kann ein kleiner Rückstand an Gold zwar nicht völlig ausgeschlossen werden, ist jedoch nicht wahrscheinlich

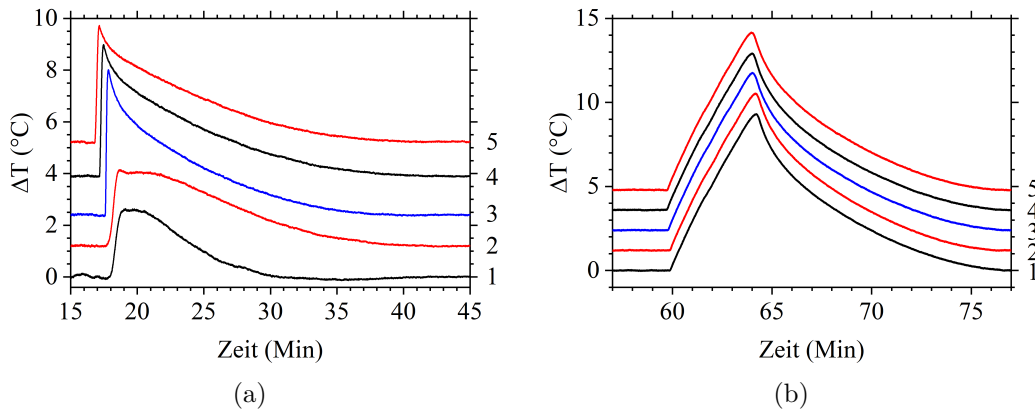


Abbildung 38: a) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Liquidusanomalien von AuIn

b) Horizontal und vertikal zueinander verschobene Anomalien des Eutektikums.

Die Anomalien wurden an zwei verschiedenen Proben identischer Einwaage und mit zwei verschiedenen Kontaktierungen aufgenommen, der Liquidus mit einfacher Kontaktierung, das Eutektikum mit erweiterter Kontaktierung. Mit einfacher Kontaktierung wurde das Eutektikum nur einmal aufgenommen, was eine statistische Auswertung nicht möglich machte

	$T_{\text{Start}}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$	A_{L}	$T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$	A_{Eu}
1	386	—	2.6	15.7	147	—	9.3	55.3
2	384.5	—	3	29.2	147	—	9.3	55.4
3	370	4	5.6	32.1	147	—	9.4	56.2
4	371	2.9	5.1	33.3	147	—	9.3	55.6
5	375	2.2	4.5	30.6	147	—	9.3	55.7
Ø	375*	3	4.6*	31.3*	147	—	9.3	55.6

Tabelle 13: Ergebniszusammenfassung der Messungen am AuIn-System. Alle Temperaturwerte in °C, die nominelle Einheit der Flächen A_{L} und A_{Eu} sind °C·Min; Die Anomalien von Liquidus und Eutektikum wurden an verschiedenen Proben identischer Einwaage aufgenommen, da das Eutektikum im Fall der ersten Probe nur einmal aufgenommen wurde und damit statistisch nicht auszuwerten war; Mit * gekennzeichnete Durchschnittswerte sind ohne Einbezug des ersten Durchlaufs berechnet

5.2. Binäre Testlegierungen über 1000°C

Die untersuchten Systeme mit notwendigen Maximaltemperaturen über 1000°C waren das GdAl-System und das TiGe-System. Ersteres wurde im Verhältnis 10:90 (Gd:Al) eingewogen, letzteres im Verhältnis 21:79 (Ti:Ge). Beide Systeme wurden in Modell II mit TiegeIn, versehen mit erweiterter Bodenkontaktierung, aufgenommen. Für beide Systeme wurde ein Wolframdraht dotiert mit 25% Rhenium verwendet, jedoch im Fall des GdAl-Systems mit einem Querschnitt von 75 μm , im Fall des TiGe-Systems mit 100 μm . Aufgrund der hohen Maximaltemperaturen wurden Schrauben und Muttern aus Molybdän für den elektrischen Kontakt verwendet. Die zugehörigen Phasendiagramme sind in Abb. 39 zu sehen. Hierbei ist von vornherein zu erwähnen, dass die Absoluttemperaturen und Konzentrationsangaben innerhalb des Phasendiagramms von TiGe nach Rudmetkina et al. [85] seitens Bittner et al. [86] und Liu et al. [87] anzuzweifeln sind, was durch die folgenden Ergebnisse bekräftigt wird.

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen erlaubte die Verwendung von Modell II für diese Schmelzlösungen auch eine Auswertung der Heizkurven, was eine deutlich bessere Angabe des Unterkühlungsgrads für einen Großteil der Anomalien erlaubte. Somit konnte in diesem Fall auch ein Abzug des Untergrunds im Aufheizen durchgeführt werden, genauer beschrieben am Beispiel von TiGe in Anh. A.3.

	m_1 [g]	Hersteller	m_2 [g]	Hersteller	Phase
GdAl	Gd: 0.881	MaTeck, 4N+	Al: 1.362	Edelm. Rec. 4N	GdAl ₃ [88]
TiGe	Ti: 0.633	MaTeck, 2N8	Ge: 3.579	ChemPur 5N	TiGe ₂ [85] Ti ₆ Ge ₅ [85]

Tabelle 14: Einwaagen der binären Testlegierungen über 1000°C. Ti₆Ge₅ ist hierbei nur in Spuren zu erwarten

Die GdAl-Probe wurde auf 1100°C erhitzt, dort für 60 Minuten gehalten und anschließend ohne weiteres Heizen auf 400° abgekühlt. Dieser Prozess wurde insgesamt sieben Mal wiederholt, wobei 1100°C in allen weiteren Verläufen nur 30 Minuten gehalten wurde. Die Heizprozesse teilen sich hierbei auf in die ersten drei Kurven und die restlichen vier (s. Abb. 41(a)). Der Unterschied besteht in der vorher eingestellten Anomalietemperatur, welche sich im ersten Fall auf 900°C³⁵ belief. Nach

³⁵Plateaus: 75°C – 225°C – 375°C – 525°C – 675°C – 825°C – 975°C (– 1125°C)

Aufnahme der ersten Kühlkurven, welche eine Anomalie im Bereich von 940°C aufwiesen, wurde für die restlichen vier Heizkurven eine Anomalietemperatur von 940°C eingestellt³⁶.

Die Schmelzlösung des TiGe-Systems wurde auf 1260°C erhitzt, wobei ebenfalls eine Anomalietemperatur von 940°C eingestellt wurde. Dort wurde die Schmelzlösung für 60 Minuten gehalten und anschließend ohne weitere Heizeinwirkung auf 400°C abgekühlt. Dies wurde insgesamt 5 Mal durchgeführt, die Probe jedoch nur noch für 30 Minuten auf 1260°C gehalten.

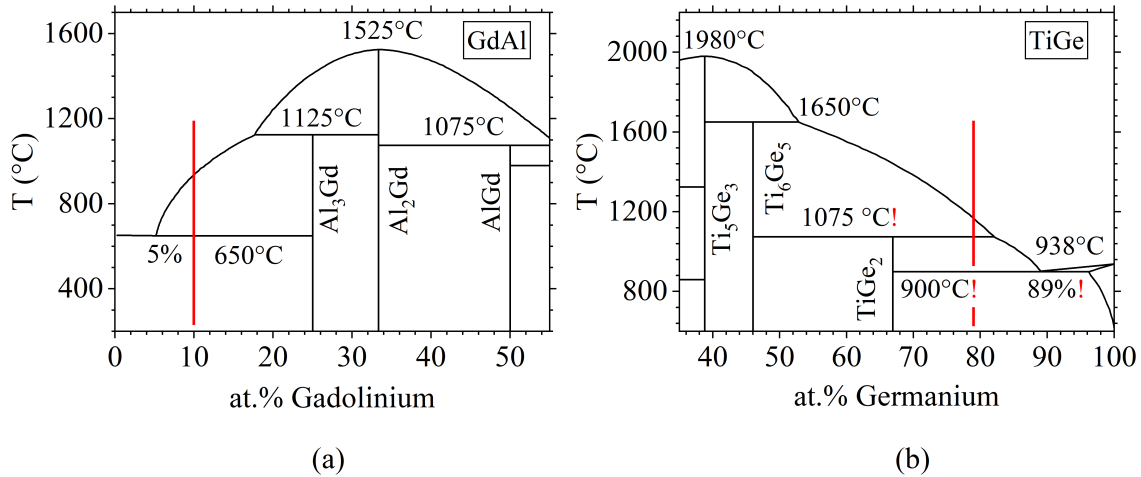


Abbildung 39: Phasendiagramme der zwei in dieser Arbeit untersuchten binären Systeme mit Maximaltemperaturen über 1000°C im relevanten Konzentrations- und Temperaturbereich; GdAl: [88]; TiGe: [85]; Die roten, vertikalen Linien kennzeichnen das Einwaagenverhältnis. Die mit ! gekennzeichneten Werte sind hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit nicht korrekt [86, 87], was für die Temperaturwerte 1075°C und 900°C im Laufe dieser Arbeit bestärkt werden kann. 1075°C muss sehr wahrscheinlich auf $1108\text{--}1110^{\circ}\text{C}$, 900°C auf $925\text{--}930^{\circ}\text{C}$ und 89% auf 97.5% korrigiert werden. Ein korrigiertes Phasendiagramm ist in Kap. 5.2.3 in Abb. 47 zu sehen.

³⁶Plateaus: $115^{\circ}\text{C} - 265^{\circ}\text{C} - 415^{\circ}\text{C} - 565^{\circ}\text{C} - 715^{\circ}\text{C} - 865^{\circ}\text{C} - 1015^{\circ}\text{C} (- 1165^{\circ}\text{C})$

5.2.1. Unterkühlungsverhalten

GdAl Die Anomalie verursacht durch die GdAl_3 -Phase liegt im Abkühlen in den 7 gemessenen Kühlkurven zwischen 938°C und 931°C . Die anhand des Phasendiagramms zu erwartende Liquidustemperatur von ca. 945°C ergibt damit eine für diese Abkühlraten eher geringe Unterkühlung von $6\text{--}14^\circ\text{C}$. Dieser Wert ist aufgrund des Ablesefehlers seitens des Phasendiagramms zwar fehlerbehaftet, passt jedoch zur Form der Messkurve ohne signifikante Anstiege. Eine korrespondierende Anomalie im Aufheizen konnte nicht nachgewiesen werden, um diesen Unterkühlungsgrad zu verifizieren. Dies ist dahingehend zu erklären, dass die Auflösung einer Phase prinzipiell bereits nach Überschreiten der eutektischen Temperatur beginnt und sich damit in diesem Fall auf einen Temperaturbereich von ca. 300°C erstreckt. Da es im Aufheizen keinen Gegenpart zur Unterkühlung gibt, ist somit keine abrupte Aufnahme latenter Wärme zu erwarten, wie es im Abkühlen durch ein abruptes Freiwerden von latenter Wärme aufgrund der Unterkühlung zu beobachten ist. Zwar nimmt auch die Lösungsrate mit steigender Temperatur aufgrund steigender Diffusion zu (s. Kap. 2.1.4 \rightarrow Fick'sches Gesetz), weshalb der Bereich unterhalb der Liquidustemperatur relevanter ist als der Bereich direkt nach dem Eutektikum, jedoch kommt hinzu, dass das Verhältnis von Eutektikum zu binärer Phase bei einer Einwaage von 10:90 stark auf Seiten des Eutektikums liegt, was nur eine geringe Gesamtmenge an insgesamt ausfallender bzw. zu lösender GdAl_3 -Phase (18 at.-%, s. Tab. 15) bedeutet.

Die Erstarrung des Eutektikums weist mit einer Temperatur zwischen 633°C und 631°C eine vernachlässigbare Schwankung auf. Vergleichbar zu den indiumreichen Eutektika zeigt auch das Eutektikum in diesem Fall nur einen geringfügigen Temperaturanstieg, welcher sich auf maximal 1.8°C beläuft. Das Aufschmelzen des Eutektikums im Aufheizen beginnt zwischen 641°C und 646°C , was zuverlässig eine Unterkühlung von $8\text{--}15^\circ\text{C}$ ergibt. Diese Schmelztemperaturen passen zu den in der Literatur angegebenen 650°C (s. Abb. 39). In Abb. 40 ist für Aufheizen und Abkühlen jeweils eine Beispielkurve abgebildet. Dabei sind für die Heizkurve die relevanten Heizplateaus ebenfalls mit eingezeichnet, zwischen welchen störungsfreie Kurvenabschnitte erreicht wurden. Der resultierende Fit der vom Eutektikum verursachten Anomalie im Aufheizen ist ebenfalls in Abb. 40 mit abgebildet. Eine genauere Beschreibung dieses Untergrundabzugs ist in Anh. A.3 am Beispiel von TiGe nachzulesen.

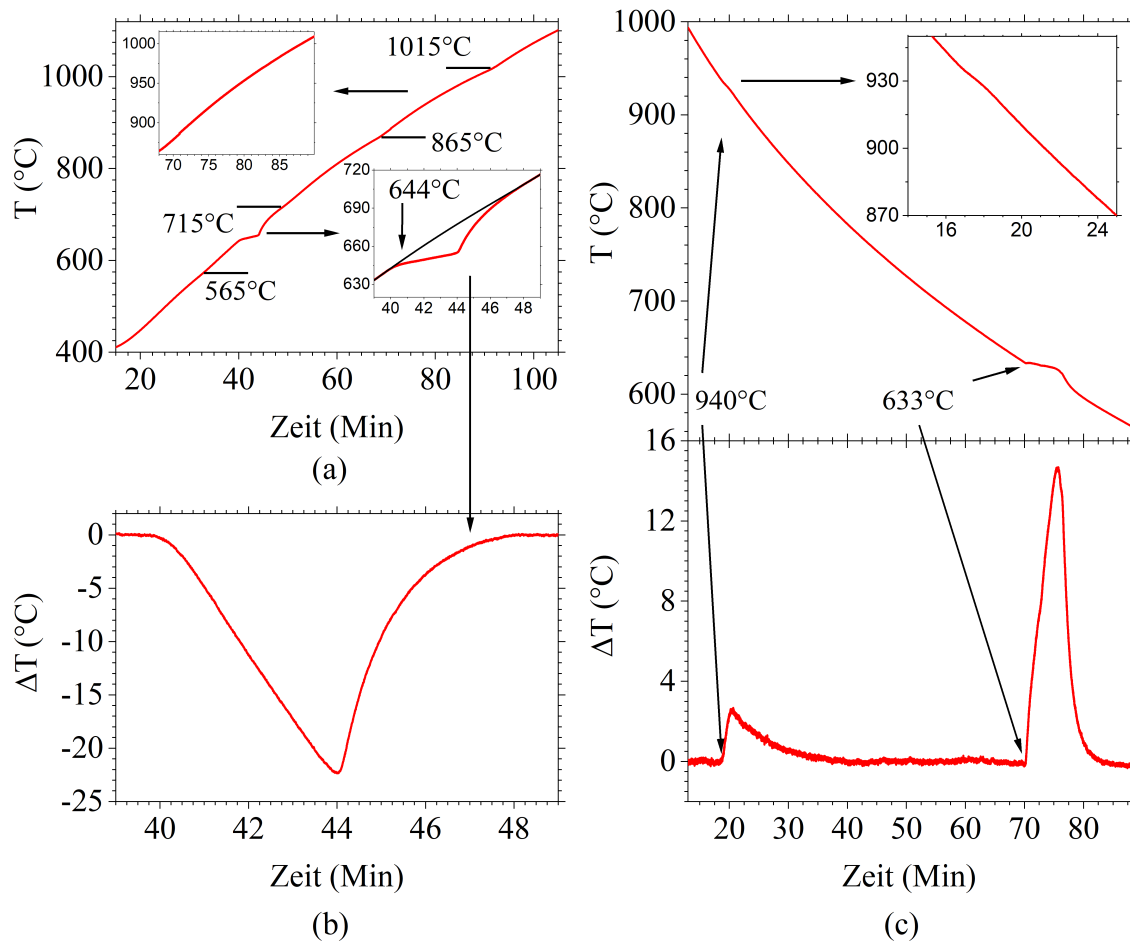


Abbildung 40: Beispielkurven der Messungen am GdAl-System

- Heizkurve mit eingezeichneten Heizplateaus und den vergrößerten Kurvenausschnitten um das Eutektikum mit modellierter Untergrundkurve und um den Bereich der zu erwartenden Liquidustemperatur, jedoch ohne erkennbare Anomalie
- Anomalie des Eutektikums nach Abzug des Untergrunds
- Kühlkurve ohne weitere Heizeinwirkung mit vergrößertem Bereich um die Liquidusanomalie mit direkt angeschlossenen Graph der Kühlkurve nach Abzug des Untergrunds

Alle aufgenommenen Heiz- und Kühlkurven sind in Abb. 41 zu sehen. Hierbei sind Heizkurve 3 und 4 noch einmal separat und stärker vergrößert dargestellt, um den durch die eingestellten Anomalietemperaturen verursachten Unterschied der Heizkurven durch die Lage der Heizplateaus besser erkenntlich zu machen. Dabei wird insbesondere die Beeinflussung der Anomalie durch das Heizplateau bei 675°C deutlich, welches die Anomalie in ihrer Form verfälscht.

Wenngleich der Einfluss auf den Gesamtverlauf eher gering ist, so erklärt dies, warum nur für die Kurven 4–7 ein Abzug des Untergrunds vorgenommen wurde (s. Abb. 45(b)).

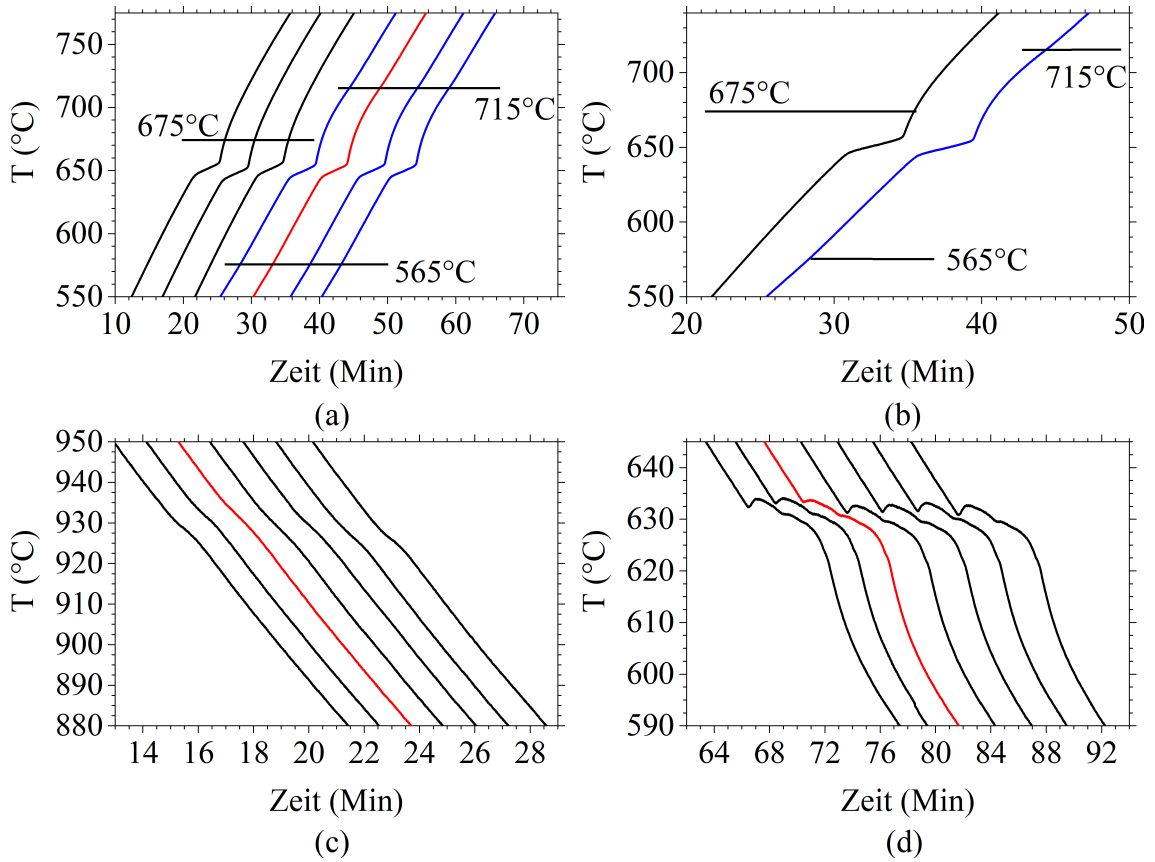


Abbildung 41: Alle aufgenommenen Heizkurven ((a) und (b)) und Kühlkurven ((c) und (d)) der GdAl-Legierung im Bereich der Liquidusanomalien und Anomalien des Eutektikums. Rot gekennzeichnet sind die zu Abb. 40 gehörigen Kurven.

Im Fall der Heizkurven in (a) unterscheiden sich diese in der Voreinstellung der Anomalietemperatur und damit der Heizplateaus, weshalb zur besseren Unterscheidung die ersten drei Kurven schwarz und die restlichen blau eingezeichnet sind. In (b) sind dabei Kurve 3 und 4 noch einmal vergrößert dargestellt, um den geringfügig veränderten Kurvenverlauf besser erkenntlich zu machen. Die roten Kurven kennzeichnen jeweils die in Abb. 40 abgebildeten Beispiele

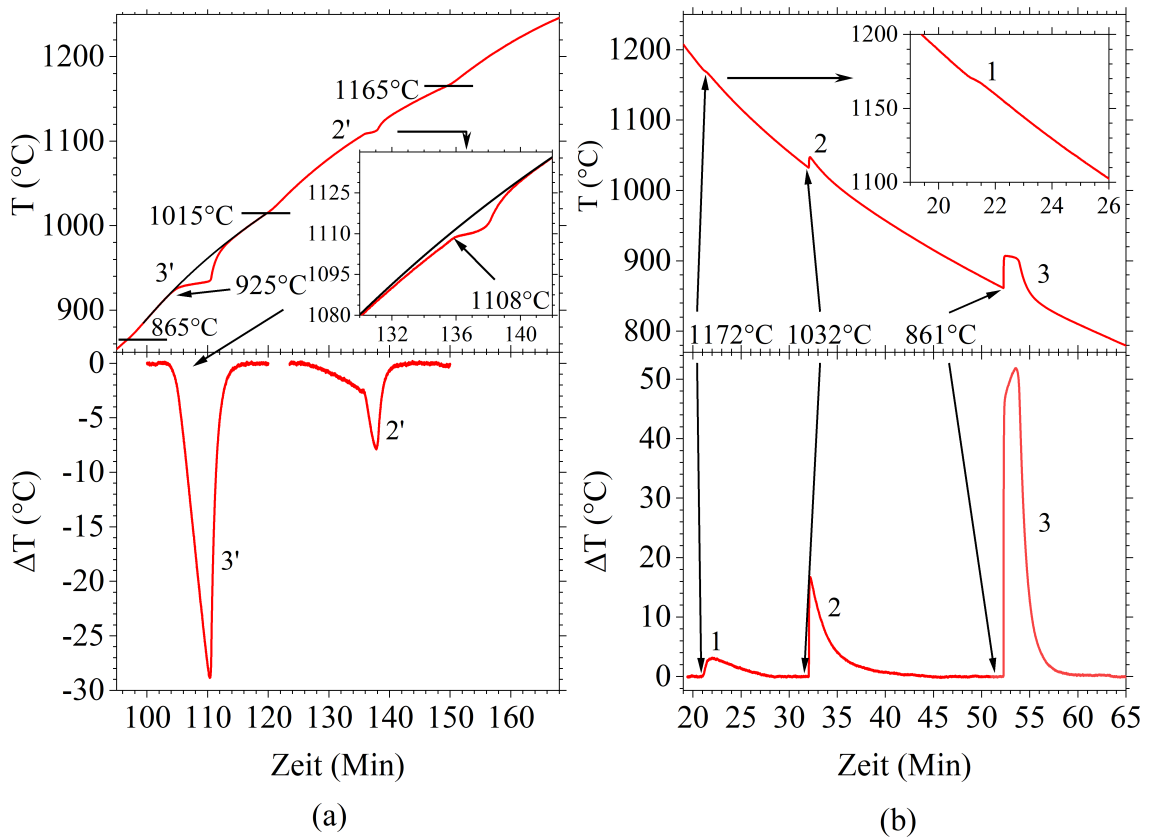
GdAl₃-Kristalle wurden durch langsames Abkühlen von 1000°C auf 700°C mit einer Kühlrate von 5°C und anschließendem Zentrifugieren bei 700°C gewonnen. Diese wurden gemörsert und mit Cu-K_α-Strahlung gemessen. Das

resultierende Diffraktogramm ist in Abb. 44 zu sehen. Dabei war GdAl_3 die einzig vorhandene Phase.

TiGe Im Fall dieser Messung sind drei Anomalien zu erwarten. Aufgrund der Einwaage im Verhältnis 21(Ti):79(Ge) wird im Abkühlen zuerst die zur binären Ti_6Ge_5 -Phase gehörige Liquiduskurve geschnitten. Die zu erwartende Anomalie ist aufgrund des Abstands zwischen Einwaagenverhältnis und exaktem Verhältnis 6(Ti):5(Ge) eher klein. Anschließend wird die Temperatur eines Peritektikums überschritten, bei welchem sich (theoretisch) die bereits ausgefallene Ti_6Ge_5 -Phase mit einem Teil der Schmelzlösung in feste TiGe_2 -Phase umwandeln sollte. Mit weiterem Abkühlen ist daraufhin anstelle der zuerst ausgefallenen binären Phase nun ein kontinuierliches Ausfallen von TiGe_2 bis zum Erreichen des Eutektikums aus der Lösung zu erwarten.

Umgekehrt ist im Aufheizprozess nach Überschreiten der eutektischen Temperatur eine kontinuierliche Lösung der TiGe_2 -Phase bis zum Erreichen der peritektischen Temperatur zu erwarten. Bei dieser Temperatur sollte sich diese Phase in Ti_6Ge_5 und Schmelzlösung umwandeln. Anschließend wird die entstandene Menge an Ti_6Ge_5 -Phase kontinuierlich bis zum Überschreiten der Liquidustemperatur aufgelöst.

Tatsächlich ist in allen Kühlkurven eine erste, wie zu erwarten, kleine Anomalie bei Temperaturen zwischen 1174°C und 1171°C zu sehen (s. Abb 42). Diese weist in keinem Fall einen Temperaturanstieg auf und zeichnet sich im Abkühlen durch eine für diese bislang höchsten Temperaturen und Kühlraten auffällig geringen Wertebereich von nur $\pm 1.5^\circ\text{C}$ aus. Diese wird dem Ausfallen der Ti_6Ge_5 -Phase zugeschrieben. Aufgrund dieses nur sehr kleinen Temperaturbereichs und des Ausbleibens eines signifikanten Anstiegs kann dieser Phase eine sehr geringe Tendenz zur Unterkühlung zugeschrieben werden, zumindest bei dieser Einwaage. Ein vergleichbar niedriger Wertebereich in allen Durchläufen konnte nur für die SbIn -Phase (s. Kap. 5.1.2) verzeichnet werden ($\pm 0^\circ\text{C}$), die jedoch eine Liquidustemperatur von fast 870°C weniger, damit völlig andere Kühlraten und Zeitskalen aufwies. Selbst die GdAl_3 -Phase zeigte einen größeren Temperaturbereich, trotz einer um ca. 140°C niedrigeren Absoluttemperatur. Anschließend ist eine starke und aufgrund des signifikanten Temperaturanstiegs von bis zu 15°C eindeutig unterkühlte Anomalie mit deutlich größerem Wertebereich zwischen 1056°C und 1032°C zu sehen. Diese Reaktion wird verursacht durch die peritektische Reaktion von Ti_6Ge_5 mit der

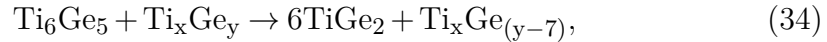


Abbildungung 42: Beispielkurven der Messungen am TiGe-System. 1, 2 und 3 bzw. 3' und 2' ist die Nummerierung, welche in Kap. 5.2.2 verwendet wird.

a) Heizkurve mit eingezeichneten Heizplateaus und dem vergrößerten Kurvenausschnitt um den Phasenübergang von TiGe_2 und Schmelzlösung zu Ti_6Ge_5 -Phase mit eingezeichneter modellierter Untergrundkurve. Das Eutektikum ist ebenfalls mit modellierter Untergrundkurve abgebildet. Direkt angeschlossen sind die Bereiche des Eutektikums und des Phasenübergangs nach Abzug des Untergrunds bei 1108°C mit vorausgehendem Lösungsprozess der TiGe_2 -Phase

b) Kühlkurve ohne weitere Heizeinwirkung mit vergrößertem Bereich um die erste Anomalie bei höchster Temperatur. Direkt angeschlossen ist die zugehörige Kühlkurve nach Abzug des Untergrunds

Schmelzlösung zu TiGe_2 , beschrieben durch



Sobald die zweite binäre Phase die erste völlig umgibt, kommt diese Reaktion zum Erliegen. Das Zurückbleiben von Ti_6Ge_5 wird überdies durch das Diffraktogramm in Abb. 44 bestätigt. Dies bestärkt die in Kap. 2.1.3 und 2.1.4 angesprochene Charakteristik der peritektischen Reaktion, eine thermodynamisch instabile Phase durch Ummantelung kinetisch zu stabilisieren und bis Raumtemperatur zu erhalten. Bis zum Erreichen der eutektischen Temperatur ist davon auszugehen, dass weitere TiGe_2 -Phase kontinuierlich an die entstandene äußere TiGe_2 -Schicht der Partikel anwächst.

Die zuletzt erwartete Anomalie durch das Eutektikum tritt mit einem starken Temperaturanstieg von bis zu 47°C zwischen 871°C und 860°C auf.

Im Aufheizen ist die korrespondierende Anomalie des Eutektikums bei einer Temperatur von 925°C klar zu erkennen (s. Abb. 42(a)). Damit ergibt sich für das Eutektikum zuverlässig eine Unterkühlung zwischen 54°C und 65°C . Die zugehörige Untergrundanpassung ist ebenfalls mit eingezeichnet. Anschließend ist in der Heizkurve bei ca. 1108°C eine weitere deutliche Anomalie zu sehen, in ihrer Form ähnlich zum Eutektikum, jedoch kleiner. Es zeigt sich jedoch in der Vergrößerung um diese Anomalie, dass im Gegensatz zur Anomalie verursacht durch das Eutektikum bereits bei deren Start eine Abweichung vom schwarzen Fit besteht. Dies tritt im darunter liegenden Abzug noch deutlicher hervor. Diese Abweichung kann dem Auflösen der TiGe_2 -Phase und der damit verbundenen Aufnahme latenter Wärme zugeordnet werden. Der Grund hierfür ist, wie bereits für das GdAl -System erwähnt, dass die Auflösung einer festen Phase bereits nach dem Aufschmelzen des Eutektikums beginnt und ein kontinuierlicher Prozess bis zum Schneiden der Liquiduskurve bzw. in diesem Fall zum Erreichen der peritektischen Temperatur ist. Zwar macht dies den Fit und den Abzug des Untergrunds unvollständig bzw. fehlerhaft, da aufgrund der Lage der Heizplateaus nur der Kurvenbereich oberhalb von 1015°C miteinbezogen werden konnte, jedoch gilt auch in diesem Fall, dass die Lösungsrate mit steigender Temperatur aufgrund steigender Diffusion zunimmt (s. Kap. 2.1.4 \rightarrow Fick'sches Gesetz). Daher ist der Bereich direkt unterhalb der Anomalie bei 1108°C relevanter als der Bereich direkt nach dem Eutektikum. Die

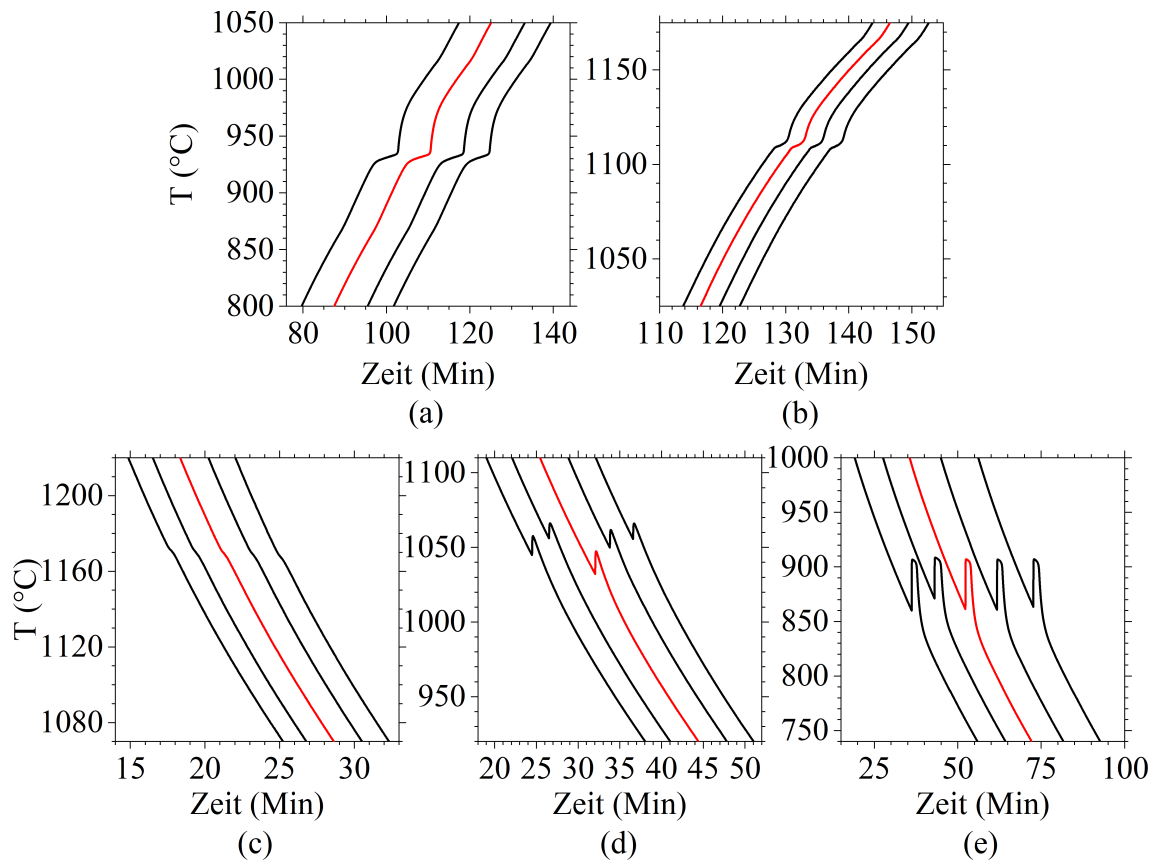


Abbildung 43: Alle Heiz- und Kühlkurven, aufgenommen an der TiGe-Schmelzlösung
 a), b) Heizkurven im Bereich von Anomalie 3' (a) und im Bereich von Anomalie 2' (b)
 c), d) e) Kühlkurven im Bereich von Anomalie 1 (c), Anomalie 2 (d) und Anomalie 3 (e); Die roten Kurven markieren die in Abb. 42 Abgebildeten

deutliche Sichtbarkeit dieser Abweichung im Gegensatz zum Lösungsprozess der GdAl_3 -Phase lässt sich primär darin begründen, dass sich der Lösungsprozess auf einen kleineren Temperaturbereich beschränkt. Resultierend kann somit der Lösungsprozess der TiGe_2 -Phase in diesem Fall beobachtet werden.

Dieser Prozess ist mit Erreichen von 1108°C abrupt beendet. Wenngleich das Phasendiagramm nahelegt, dass diese Anomalie der Rückreaktion des Peritektikums zuzuordnen ist, sei hier noch einmal auf die Tatsache hingewiesen, dass die Ti_6Ge_5 -Phase aufgrund der kinetisch bedingt unvollständigen Reaktion im Abkühlen zum einen bereits grundsätzlich vorhanden sein muss.

Eine Rückreaktion ist daher gar nicht nötig bzw. ohne die hierzu benötigte TiGe_2 -Phase, welche bereits vollständig gelöst ist, nicht möglich. Eher wahrscheinlich ist, dass die Anomalie bei 1108°C eintritt, nachdem das gesamte TiGe_2 aufgebraucht und die eingeschlossene Ti_6Ge_5 -Phase freigelegt wurde. Vorausgreifend auf die Ergebnisse nach Bittner und Liu hin (s. Kap. 5.2.3), welche das Peritektikum mit 1110°C – 1115°C angeben, wird die zu erreichende Temperatur mit 1108°C vernachlässigbar, wenn überhaupt, unterschritten. Um dennoch die thermodynamisch stabile Zusammensetzung bei der peritektischen Temperatur zu erreichen, muss ein Teil der Ti_6Ge_5 -Phase sofort gelöst werden bzw. Zerfallen bis die Anteile an Schmelzlösung und Ti_6Ge_5 dem stabilen Verhältnis bei der peritektischen Temperatur und der entsprechenden Einwaage entspricht. Die hierfür aufzuwendende Energie verursacht die Anomalie bei 1108°C .

Mit Eintreten dieses Zustands endet die Reaktion und die Temperatur der Schmelzlösung steigt weiter. Das übrige Ti_6Ge_5 wird anschließend bis zum Erreichen der Liquidustemperatur kontinuierlich aufgelöst, wenngleich dies nicht im Temperaturverlauf beobachtet werden kann, was aufgrund der bereits im Abkühlen kleinen Anomalie schon zu vermuten war.

Gestützt werden die Messergebnisse durch ähnliche Kühl- und Heizkurven gemessen für das Sn-Au-System bei einem Verhältnis von 17 at.-% Gold und 83 at.-% Zinn [24]. Wenngleich die relevanten Temperaturen hierbei zwischen 200 – 300°C liegen, sagt das Phasendiagramm für dieses Verhältnis ein vergleichbares Verhalten voraus [24, 12].

Für das Röntgendiffraktogramm wurde die Probe bei 1000°C oberhalb des Eutektikums zentrifugiert. Das resultierende Konglomerat an Kristallen und restlicher Lösung wurde gemörsert und mit Cu-K_α -Strahlung gemessen. Das resultierende Diffraktogramm ist in Abb. 44 zu sehen. Dabei zeigt sich deutlich die erwartete Anwesenheit der TiGe_2 -Phase wie auch des germaniumreichen Eutektikums. Zusätzlich sind minimale Spuren von Ti_6Ge_5 -Phase zu erkennen, gekennzeichnet durch entsprechende Pfeile.

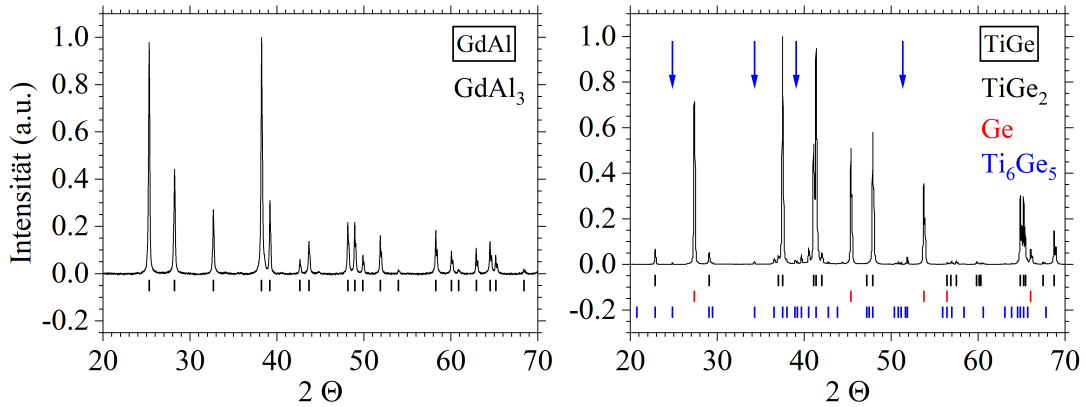


Abbildung 44: Diffraktogramme an den zentrifugierten und gemörsterten Pulverproben des GdAl und des TiGe-Systems; Mit blauen Pfeilen markiert sind jene Reflexe, welche höchstwahrscheinlich auf Spuren der Ti_6Ge_5 -Phase zurückzuführen sind

5.2.2. Eigenschaften der Anomalien

Wie auch für die Anomalien der Schmelzlösungen unter 1000°C wurde auch für die im vorangegangenen Abschnitt gezeigten Schmelzlösungen über 1000°C soweit möglich ein Abzug des Untergrunds vorgenommen (zu sehen in den Abbildungen 40, 42, 45 und 46). Zusätzlich erlauben die Messungen der Heizkurven in diesem Fall auch einen direkten Vergleich mit den korrespondierenden Anomalien im Aufheizen³⁷. Durch die passende Einstellung der Heizplateaus zu Beginn einer Messung (s. dazu auch Kap. 4.3.3) liegt die entsprechende Anomalie im Idealfall genau zwischen Zweien dieser Plateaus. Somit stehen selbst bei großen Anomalien wie jenen eines Eutektikums sowohl unterhalb wie oberhalb ausreichend große Kurvenabschnitte zur Verfügung, welche als unbeeinflusste Heizkurve angesehen und angepasst werden können, nachdem die Anomalie zwischen beiden ausgeschnitten wurde³⁸.

GdAl Die im Abkühlen aufgenommenen Anomalien der Liquidusphase zeigen sämtlich keinen Temperaturanstieg. Da keine Abnahme von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ oder A_{L} während der sieben Durchläufe zu verzeichnen ist, scheint die binäre Phase jedes Mal in vergleichbarer Menge auszufallen³⁹. Da keine eindeutige Anomalie der

³⁷Immer vorausgesetzt, im Aufheizen konnte eine entsprechende Anomalie detektiert und zugeordnet werden

³⁸Die jeweilige Bestimmung von Anomaliebeginn und -ende beruht hierbei teilweise noch auf Augenmaß, s. Anh. A.3

³⁹Gadolinium ist als Element der Seltenen Erden durchaus sauerstoffaffin. Eine Abnahme der

System	GdAl	TiGe
Anteil	18	60
Anteil	15	7

Tabelle 15: Prozentuale Anteile (at.-%) der Phasen GdAl₃ und TiGe₂

Zeile 1) bei Erreichen der eutektischen Temperatur, nachdem der gesamte Bereich zwischen Liquidustemperatur bis zur eutektischen Temperatur im Abkühlen durchlaufen wurde

Zeile 2) im Eutektikum

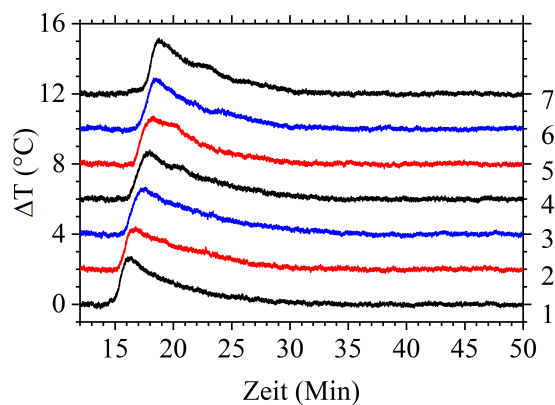
unter Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts, berechnet mit Gl. 3. Im Fall von TiGe wurden die veränderten Werte nach Bittner et al. und Liu et al. verwendet, s. Abb. 47

sich auflösenden GdAl₃-Phase im Aufheizen zu sehen ist, können $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$ und A_{L} jedoch nicht mit ihren Referenzen im Aufheizen verglichen werden. Anders verhält es sich mit dem Eutektikum, welches auch im Aufheizen bei $644 \pm 2^\circ\text{C}$, im Abkühlen bei $632 \pm 1^\circ\text{C}$) detektiert werden konnte. Die geringe Schwankung der Erstarrungstemperatur legt den Schluss nahe, dass das Al-reiche Eutektikum generell die Tendenz hat, immer bei nahezu der gleichen Temperatur zu erstarren. Dieses Verhalten deckt sich mit seinem höheren Homologen Indium (s. SbIn-, PdIn- und AuIn-Eutektika). Auch in ihrer Form ähneln die Anomalien des Al-Eutektikums den In-Reichen, wenngleich der kleine Temperaturanstieg im Vergleich deutlicher ist.

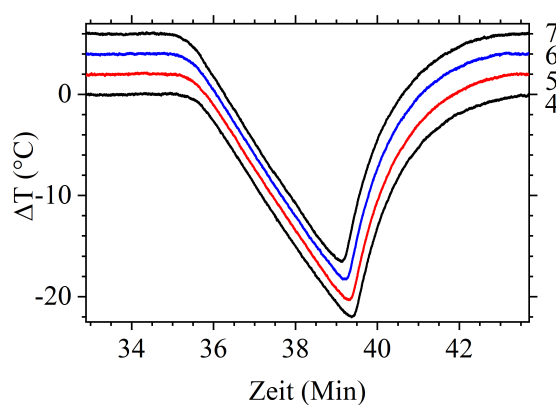
Die Werte von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ dagegen weisen für die Anomalien im Aufheizen und Abkühlen jeweils vergleichbare Streuung auf. Die Absolutwerte von $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ im Aufheizen sind größer im Vergleich zum Abkühlen. Dies ist zum einen auf ein Ausbleiben eines starken Temperaturanstiegs im Abkühlen, jedoch auch auf die unterschiedlichen Heiz- und Kühlraten während des Schmelz- und Erstarrungsprozesses und damit unterschiedliche Geschwindigkeiten der jeweiligen Vorgänge zurückzuführen. Die anhand der Ableitungen (hier nicht abgebildet) ermittelte lokale Heizrate während des Aufschmelzens beträgt ca. 10 K/Min, die lokale Kühlrate während des Erstarrens nur etwa 4 K/Min. Somit findet der Schmelzprozess schneller statt als der Erstarrungsprozess, d.h. die gleiche Menge latenter Wärme wird in unterschiedlicher Zeit umgesetzt.

Zuletzt sind die Flächen unter den Graphen bedeutsam, da diese wie schon

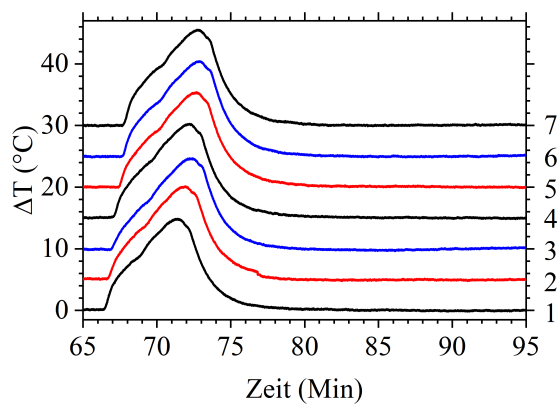
Gesamtmenge würde auf kontinuierliche Oxidation hindeuten



(a)



(b)



(c)

Abbildung 45: Anomalien des GdAl-Systems nach Abzug des Untergrunds, welche im Aufheizen detektiert werden konnten.

a) Liquidusanomalien im Abkühlen

b) Anomalie des Eutektikums im Aufheizen. Aufgrund der Lage der Heizplateaus der ersten drei Kurven, gezeigt in Abb. 41(a), konnten nur die vierte bis siebte ausgewertet werden.

c) Anomalie des Eutektikums im Abkühlen

Alle Graphen sind horizontal und vertikal zueinander verschoben

erwähnt proportional zur aufgenommenen/abgegebenen latenten Wärme sind und damit identisch sein müssten, unabhängig maximaler Abweichung, Heiz-/Kühlrate, Unterkühlungsgrad etc.. Wie aus Tabelle 16 hervorgeht, ist dies hier nicht ganz der Fall. Zwar liegen die Werte in einer vergleichbaren Größe, jedoch weichen die Werte im Aufheizen durchweg um ca. 12% ab. Dies kann darauf zurück zu führen sein, dass, wie in Abb. 41(a) zu sehen, das Plateau oberhalb des Eutektikums mit 715°C noch vergleichsweise nah an der Anomalie liegt, während das darunter liegende mit 565°C schon recht weit weg ist ⁴⁰. Somit ist der Fit womöglich leicht fehlerbehaftet und die Fläche daher etwas zu klein. Eine weitere Messung mit leicht veränderter Plateaulage wurde jedoch nicht mehr durchgeführt. Wie die Ergebnisse an TiGe zeigen (s.u.), ist ein solcher Flächenvergleich bei passender Lage der Plateaus durchaus möglich.

	$T_{\text{Start}}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$	A_{L}	$T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$	A_{Eu}
1	−/934	2.7	14.9	645 / 633	1.6	− / 14.7	− / 75
2	−/937	2.3	15.6	642 / 633	0.9	− / 14.9	− / 79
3	−/938	2.6	18.7	646 / 633	0.3	− / 14.7	− / 76
4	−/935	2.6	15.9	643 / 631	1.3	−22 / 15.1	69 / 79
5	−/934	2.6	15.1	643 / 631	1.3	−22.3 / 15.4	69 / 80
6	−/934	2.8	15.8	644 / 632	1.5	−22.2 / 15.5	69 / 80
7	−/931	3	16.6	645 / 631	1.8	−22.5 / 15.4	70 / 80
∅	−/935	2.7	16.1	644 / 632	1.2	22.2 / 15.1	69 / 78

Tabelle 16: Ergebniszusammenfassung der Messungen am GdAl-System. Alle Temperaturwerte in °C, die nominelle Einheit der Flächen A_{L} und A_{Eu} sind °C·Min; Die Daten der Heizprozesse sind jeweils links, jene der Kühlprozesse rechts eingetragen: Heizen / Abkühlen

TiGe Da im Fall dieser Messungen mehr als zwei Anomalien auftreten, ist von nun an nur noch von Anomalie 1, 2 und 3 die Rede, womit die drei im Abkühlen nacheinander detektierten Anomalien gemeint sind (s. Abb. 42). Ihr jeweiliger Gegenpart im Aufheizen, sofern detektiert, wird als 3', 2' und 1' bezeichnet. Anomalie 1 wird dem Ausfallen der Ti_6Ge_5 -Phase aus der homogenen Lösung zugeordnet. Wie bereits erläutert, zeichnet sich diese durch eine auffällig niedrige Schwankung von T_1 aus (s. Tab. 17). Ebenfalls sind die Maximaldifferenz

⁴⁰Die Plateaus wurden primär zur Detektion einer Anomalie von GdAl_3 festgelegt, was nicht gelungen ist, während das Eutektikum sekundär war

ΔT_{Max}^1 wie auch die Fläche A_1 in den Kühlverläufen vergleichbar. Da auch Titan sauerstoffaffin ist und Ti_6Ge_5 in diesem Fall die Ti-reichste Phase ist, kann dies als gutes Zeichen gewertet werden, dass kein Titan durch Oxidation verloren ging.

Anomalie 2 zeigt im Folgenden eine deutliche Unterkühlung. Neben dem beträchtlichen sofortigen Temperaturanstieg von durchschnittlich 12.1°C ist auch ein großer Temperaturbereich für T_2 von 24°C zu verzeichnen. Auch der Zusammenhang von T_2 und der Maximaldifferenz ΔT_{Max}^2 (Je niedriger Erstere, desto höher Letzterer) ist bei dieser Anomalie deutlich zu sehen, dargestellt in Abb. 46(b). Die lineare Anpassung bis auf 0°C für ΔT_{Max}^2 zur Abschätzung von T_2 bei ausbleibender Unterkühlung schneidet die Ordinate bei ca. 1122°C , was gut zum erwarteten Wert von 1108°C passt, zumal auch durchaus ein nicht-linearer Zusammenhang bestehen könnte.

Der Energieumsatz, welcher proportional zur Fläche unter der Anomalie ist, liegt mit einer Schwankung von $\pm 3^\circ\text{C}\cdot\text{Min}$ um den Durchschnittswert von $39^\circ\text{C}\cdot\text{Min}$ in allen Fällen in einem vergleichbaren Bereich. Daraus folgend kann davon ausgegangen werden, dass die peritektische Reaktion bis zu ihrem kinetisch bedingten Abbruch in vergleichbarem Ausmaß stattgefunden hat mit anschließendem weiteren Ausfallen der TiGe_2 -Phase bis zum Eutektikum. Dennoch zeigt die Schwankung, welche auf die Abkühlverläufe 2 mit $42^\circ\text{C}\cdot\text{Min}$ und 5 mit $36^\circ\text{C}\cdot\text{Min}$ zurückzuführen ist, dass im Einzelnen dennoch deutliche Unterschiede auftreten können. Obwohl die Werte für T_2 gleich und jene für ΔT_{\uparrow}^2 und ΔT_{Max}^2 nahezu gleich sind, unterscheiden sich diese Flächen um 16%. Da der Abzug des Untergrunds in beiden Fällen so vergleichbar wie möglich durchgeführt wurde, deutet das im direkten Vergleich beider Abkühlverläufe auf einen unterschiedlichen Energieumsatz der peritektischen Reaktion bzw. der Bildung von TiGe_2 hin. Da das Ausmaß dieser Reaktion sowohl von der Größenverteilung wie auch von Form und Anzahl und damit der effektiv vorhandenen Oberfläche der Ti_6Ge_5 -Kristalle abhängt, ist dies durchaus möglich.

Mit Erreichen von Anomalie 3 zwischen 871°C und 861°C , welche dem Eutektikum zugeordnet wird, ist das weitere Ausfallen von TiGe_2 , welches sich an die peritektische Reaktion im Abkühlen anschließt, beendet. Diese Anomalie ist ebenfalls äußerst stark unterkühlt und zeigt mit durchschnittlich 44°C und 50.4°C die bislang höchsten durchschnittlichen Werte für Anstieg $\Delta T_{\text{Anstieg}}^2$ und Maximaldifferenz ΔT_{Max}^2 . Wie in Abb. 46(d) zu sehen, zeigt auch dieses

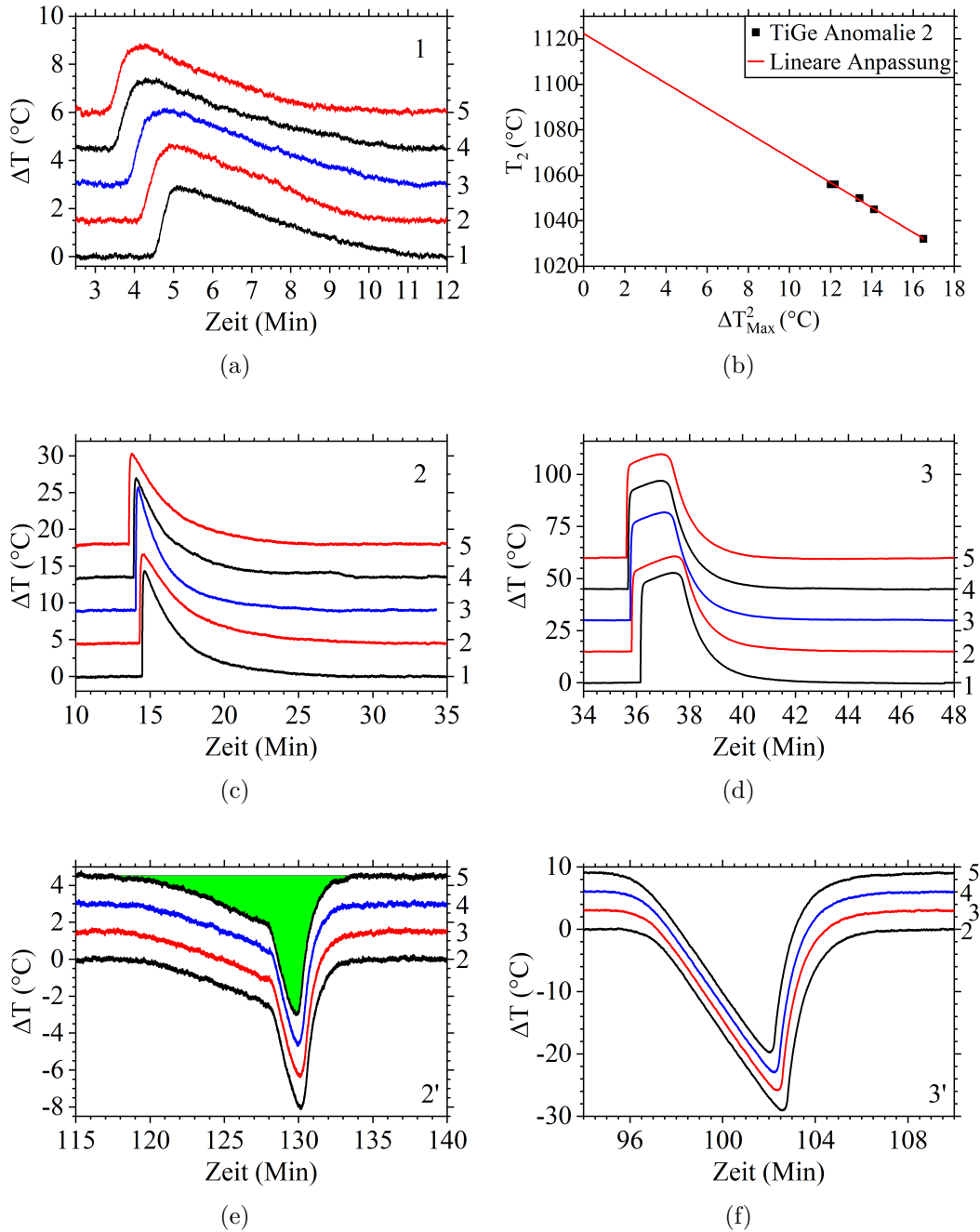


Abbildung 46: 5 detektierte Anomalien für das TiGe-System im Abkühlen und Aufheizen nach Abzug des Untergrunds.

a), c) d) Anomalien 1-3 im Abkühlen

b) zeigt die Auftragung von ΔT_{Max}^2 gegen T_2 mit linearer Anpassung, extrapoliert bis $\Delta T_{\text{Max}}^2 = 0^\circ\text{C}$

e) Anomalie 2' im Aufheizen bzw. die zwei im Aufheizen nacheinander ablaufenden Prozesse der Auflösung von TiGe_2 und der anschließenden Reaktion von Ti_6Ge_5 und Schmelzlösung. Für Kurve 5 ist die ausgewertete Fläche aus Tab. 17 grün unterlegt

f) Anomalie 3' im Aufheizen

Eutektikum die Charakteristik eines dem nahezu instantanen Anstieg folgenden flacheren Anstiegs bis zum Erreichen der jeweiligen Maximaldifferenz, vergleichbar mit den bismutreichen Eutektika (s. Kap. 5.1.2). Auch dieser fällt umso länger aus, je kleiner der rapide Anstieg zuvor ist, gut zu sehen im direkten Vergleich von Verlauf 1 und 2.

Betrachtet man nun die entgegengesetzte Richtung im Aufheizvorgang und vergleicht die Temperaturen des Erstarrens des Eutektikums mit jenen des Aufschmelzens, so ergibt dies eine durchschnittliche Unterkühlung von 62°C . Die Flächen unter den Anomalien im Aufheizen sind wie auch jene im Abkühlen mit einer Abweichung von durchschnittlich nur 3.5% nahezu gleich. Damit zeigt sich eindeutig der identische Energieumsatz, welcher unabhängig vom Unterkühlungsverhalten gegeben sein muss.

Darauf folgend zeigt Anomalie 2' im Aufheizen in allen Durchläufen die bereits in Kap. 5.2.1 angesprochene Abweichung, bevor 1108°C erreicht sind. Bei Betrachtung der Gesamtfläche (s. Abb. 46(e) und Tab. 17) zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen dem durchschnittlichen Wert im Abkühlen ($39^{\circ}\text{C}\cdot\text{Min}$) im Vergleich zum Aufheizen ($28.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{Min}$). Hauptgrund hierfür ist die Lage der Heizplateaus, welche nur eine Auswertung oberhalb von 1015°C erlaubten. Da der Lösungsprozess von TiGe_2 direkt nach dem Aufschmelzen des Eutektikums beginnt ist der Abzug des Untergrunds damit stark fehlerbehaftet. Weitere Versuche mit anderer Lage der Heizplateaus und größerer Distanz zwischen diesen wurden jedoch nicht unternommen.

Resultierend zeigt sich damit erstmals die erfolgreiche Detektion einer weiteren Art der Phasenumwandlung in Form eines Peritektikums (im Abkühlen) und auch, dass der Lösungsprozess einer festen Phase prinzipiell verfolgt werden kann. Einschränkend muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass das Verhältnis von TiGe_2 -Phase und Eutektikum mit 60:40 (vgl. Tab. 15) in diesem Fall deutlich auf Seiten der binären Phase lag. Ein vergleichbar deutliches Verhalten konnte für den Lösungsprozess der Ti_6Ge_5 -Phase im Aufheizen als Gegenpart zu Anomalie 1 im Abkühlen nicht detektiert werden.

	T_1	ΔT_{Max}^1	A_1	T_2	ΔT_{\uparrow}^2	ΔT_{Max}^2	A_2	T_3	ΔT_{\uparrow}^3	ΔT_{Max}^3	A_3
1	—/ 1174	—/ 2.8	—/ 9.4	—/ 1045	—/ 12.7	—/ 14.1	—/ 39	—/ 860	—/ 46.8	—/ 52.7	—/ 121
2	—/ 1173	—/ 3.1	—/ 9.7	1108/ 1056	—/ 10.2	-8.1/ 12	30/ 42	925/ 871	—/ 37.6	-29.1/ 45.7	118/ 121
3	—/ 1172	—/ 3	—/ 10.9	1108/ 1032	—/ 15.3	-7.7/ 16.5	28/ 39	925/ 861	—/ 45.8	-28.8/ 51.8	115/ 122
4	—/ 1172	—/ 2.8	—/ 9.9	1108/ 1050	—/ 12	-7.5/ 13.4	28/ 39	925/ 861	—/ 46.3	-29/ 52	116/ 118
5	—/ 1171	—/ 2.7	—/ 8	1108/ 1056	—/ 10.5	-7.4/ 12.2	28/ 36	925/ 863	—/ 43.7	-28.8/ 49.7	115/ 118
∅	—/ 1171	—/ 2.8	—/ 9.6	1108/ 1048	—/ 12.1	-7.7/ 13.6	28.5/ 39	925/ 863	—/ 44	-29/ 50.4	116/ 120

Tabelle 17: Ergebniszusammenfassung der Messungen am TiGe-System. Alle Temperaturwerte in °C, die nominelle Einheit der Flächen A_1 usw. ist °C·Min; Die zusätzlichen Daten der Aufheizkurven sind jeweils in der oberen, die des Abkühlens in der unteren Reihe

5.2.3. Überarbeitung des TiGe-Phasendiagramms

Wie bereits in den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 erwähnt, besteht Grund zu der Annahme, dass das TiGe-Phasendiagramm nach Rudmetkina [85], wie es in Abb. 39 abgebildet ist, teilweise nicht korrekt ist. Ergebnisse nach Bittner et al [86] ergaben für die Temperatur des Peritektikums 1110°C statt 1075°C. Ein ebenfalls anderer Wert von 930.5°C statt 900°C wurde für das Eutektikum gefunden. Auch dieser Wert wird vom hiesigen Ergebnis mit 925°C gestützt. Weiter unterstützt werden diese Werte von Ergebnissen nach Liu et al. [87], welche das Peritektikum mit 1115°C und das Eutektikum mit 929°C beziffern. Zuletzt deuten die Ergebnisse nach Bittner et al. auch auf ein eutektisches Verhältnis von 97.5% statt 89% nach Rudmetkina hin. Das mit den zusätzlichen Werten versehene Phasendiagramm ist in Abb. 47 zu sehen. Die Korrektur des eutektischen Verhältnisses ist ebenfalls mit einbezogen, kann jedoch anhand der hiesigen Daten weder verifiziert oder falsifiziert werden.

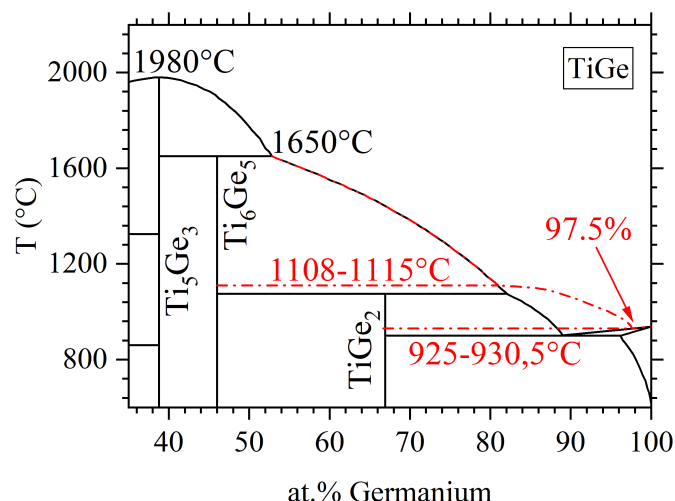


Abbildung 47: Phasendiagramm des TiGe-Systems mit zusätzlich in Rot eingezeichneten Kurven nach Bittner et. al. [86], Liu et al. [87] und den korrigierten Werten.

5.3. Signalvergleich mit dem DTA-System

Dieser Vergleich wurde zwischen den in Kap. 5.1 aufgeführten SbIn- und AuIn-Proben und entsprechenden DTA-Proben gezogen (Jeweils Verlauf 3). Anzumerken ist, dass das Signal des AuIn-Eutektikums nicht aus jenen Daten aus Abb. 38(b) stammt. Wie in Kap. 5.1 bereits erläutert, wurde für das AuIn-Eutektikum eine Probe identischer Einwaage, jedoch mit erweiterter Bodenkontaktierung ausgewertet, da das Eutektikum für die erste Probe nur einmal aufgenommen wurde. In Abb. 48 ist dagegen genau diese einzelne Messung des Eutektikums mit einfacher Kontaktierung zu sehen, weshalb deren Wert für $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$ und A_{Eu} mit 5.7°C und $41.5^\circ\text{C}\cdot\text{Min}$ deutlich geringer ist (vgl. Tab. 13).

	m_1	Hersteller	m_2	Hersteller	Phase
SbIn	Sb: 0.043 g	MaTeck 5N	In: 0.366 g	Chempur 5N	SbIn [70]
AuIn	Au: 0.11 g	Edelmet. Rec. 4N	In: 0.576 g	Chempur 5N	AuIn ₂ [76]

Tabelle 18: Einwaagen der DTA-Proben zum Signalvergleich, beide im atomaren Verhältnis 10:90

Die SbIn-Probe (DTA) wurde auf 400°C erhitzt, die AuIn-Probe (DTA) auf 600° . Beide wurden dort für 60 Minuten gehalten und anschließend mit $20^\circ\text{C}/\text{Min}$ abge-

	$T_{\text{Start}}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{L}}$	A_{L}	$T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Eu}}$	A_{Eu}
SbIn_Ofen	307	—	2.4	32.7	149	0.08	5.1	33.9
SbIn_DTA	332	—	2.6	14.5	156	—	6.6	11.8
AuIn_Ofen	370	4	5.6	32.1	149	—	5.7	41.5
AuIn_DTA	392	?	3.8	16	157	?	4.7	9.8

Tabelle 19: Daten der Anomalien der SbIn- und AuIn-Proben von Ofen und DTA aus den Abkühlverläufen. Die Daten von SbIn_Ofen und AuIn_Ofen sind identisch zu jenen aus Kap. 5.1 außer jene des AuIn-Eutektikums. Diese stammen von der einzigen Messung mit einfacher Bodenkontaktierung (vgl. Abb. 38). „?“ bedeuten, dass über diese Werte keine Auskunft gegeben werden kann, da die DTA die Rohdaten nicht zur Verfügung stellt. Die Werte des Ofens sind in °C bzw. die Flächen in °C·Min angegeben. Die Daten der DTA sind in °C (Temperaturen), 10^{-2} $\mu\text{V}/\text{mg}$ (Δ -Werte) und in 10^{-2} $\mu\text{V}\cdot\text{Min}/\text{mg}$ (Flächen) angegeben

kühlt. Da als Referenz ein leerer Tiegel verwendet wurde, stellte sich die Basislinie nicht auf 0 oder einen konstanten Wert ein. Daher musste auch am resultierenden DTA-Signal ein Untergrundabzug vorgenommen werden, um die Signale besser vergleichbar zu machen. Wie in Abb. 48 zu sehen, weisen die Detektionen von Ofen und DTA starke Ähnlichkeit in ihrer Form auf, ebenso wie im Verhältnis von $\Delta T_{\uparrow}^{\text{L}}$ und $\Delta T_{\uparrow}^{\text{Eu}}$. Die Werte für $T_{\text{Start}}^{\text{L}}$ weichen jedoch stark voneinander ab (SbIn: 25°C; AuIn₂: 22°C), die Werte für $T_{\text{Start}}^{\text{Eu}}$ dagegen nur um 7 bzw. 8°C. Da die Eutektikums-temperaturen unabhängig von der Einwaage sind und In-haltige Eutektika darüber hinaus anhand der Ergebnisse aus Kap. 5 nur schwach unterkühlen, können daher 7.5°C in diesem Fall als Messabweichung zwischen den Systemen angesehen werden.

Zwar ist damit der Unterschied zwischen den binären Phasen in DTA und Ofen-System immer noch recht groß, jedoch haben die Ergebnisse am AuIn-System (s. Kap. 5.1.2 → Tab. 13) bereits gezeigt, dass ein solch großer Temperaturunterschied trotz identischer Konzentration möglich ist. Auch der große Unterschied zwischen den Temperaturen der SbIn-Phase in Ofen und DTA-System erscheint plausibel unter Einbezug der Rohdaten des SbIn-Phasendiagramms [70]. So werden dort für das Verhältnis 10:90 die Liquidustemperaturen 315°C und 340°C aufgeführt. Warum sich die Temperaturen der SbIn-Phase trotz gleichen Einwaagenverhältnisses derart unterscheiden, könnte neben den Abweichungen der Absolutwerte auch am unterschiedlichen Messaufbau, d.h. bspw. einem anderen Temperaturgradienten entlang

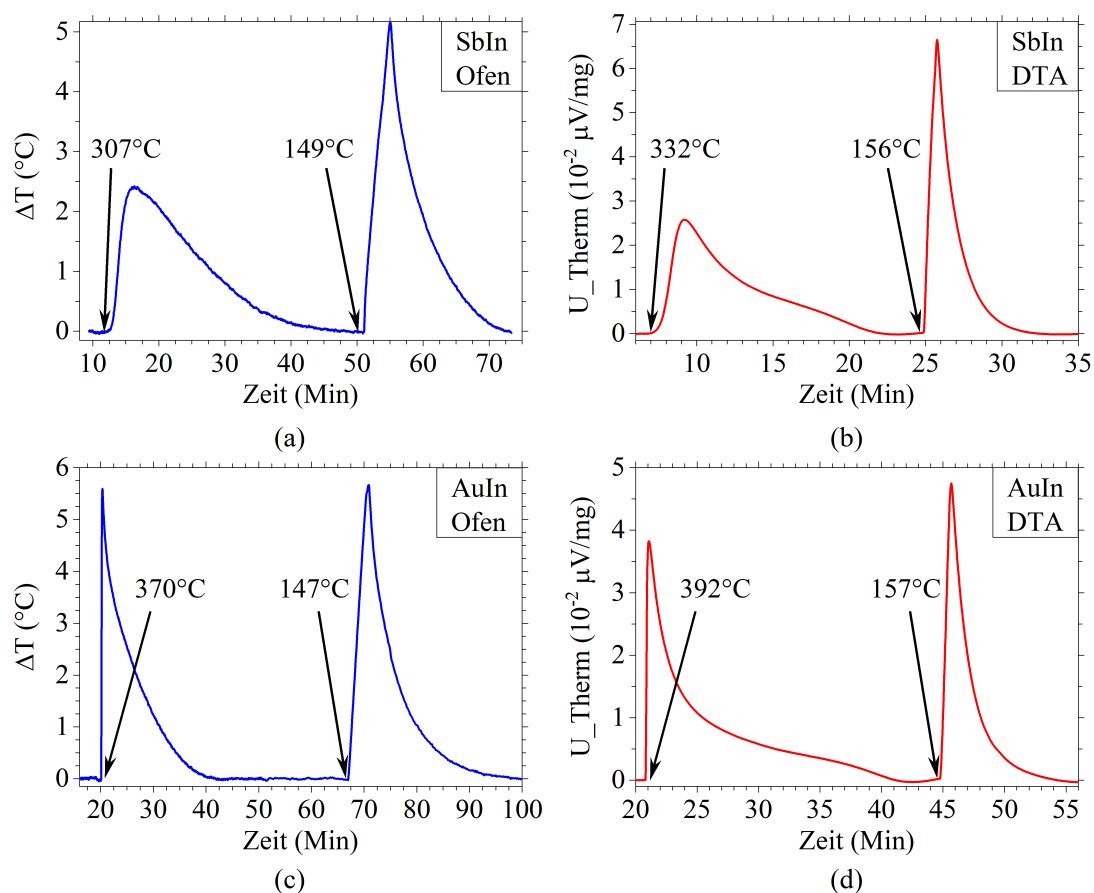


Abbildung 48: Vergleich von Ofendetektion und DTA-Detektion an SbIn- und AuIn-Proben identischen Verhältnisses nach Abzug des Untergrunds

des Tiegels, anderer Tiegelform und unterschiedlicher Wärmeabfuhr liegen. Ungeachtet dieser Abweichung zeigen diese Messungen dennoch die Vergleichbarkeit der beiden Detektionsmethoden.

6. PdBi - Anwendung und Ergebnisse

Im Anschluss an Aufbau, iterative Verbesserung und Tests an diversen binären Systemen wurde die Detektions- und Züchtungsapparatur für tatsächliche Schmelzflusssynthesen angewandt. Die Wahl fiel hierbei auf die Züchtung der binären Verbindung α -PdBi. Da diese Phase kongruent aufschmilzt, bieten sich zwei mögliche Konzentrationsbereiche seitens des Phasendiagramms, welche zur Züchtung genutzt werden können (s. Abb. 49). Da Modell II erst gegen Ende der Arbeit fertig gestellt wurde und dazu noch eingearbeitet werden musste, wurden die Züchtungen unterhalb von 50 at.-% Palladium in Modell I durchgeführt, allerdings unter Verwendung der zweiten, gepulsten Heizmethode (s. Kap. 4.2.3). Für die Züchtungen oberhalb von 50 at.-% wurde dagegen bereits Modell II verwendet.

6.1. α -PdBi

Bei α -PdBi handelt es sich um einen nicht-antisymmetrischen Typ-II-Supraleiter (Raumgruppe Ps_1 bzw. $P12_11$ [89]) mit einer Sprungtemperatur von $T_C = 3.8$ K, erstmals nachgewiesen im Jahr 2011 durch Bhanu et al. [90]. Diese Klasse von Supraleitern mit $CePt_3Si$ ($T_C = 0.75$ K) als erstem entdeckten Vertreter [91] zeichnet sich durch die Abwesenheit eines Inversionszentrums seitens seiner Raumgruppe aus. Ein solches Zentrum gilt als grundlegend zur Bildung von Cooper-Paaren über Elektron-Phonon-Kopplung in konventionellen Supraleitern [92].

Unkonventionelle Supraleiter, mit nicht-zentrosymmetrischen Vertretern als nur eine Gruppe unter mehreren [93] und ihrerseits erstmals nachgewiesen mit $CeCu_2Si_2$ ($T_C = 0.5$ K) [94], stellen eine wachsende Gruppe von Materialien dar, in welchen andere Austauschmechanismen für die Bildung der Cooper-Paare verantwortlich sind, beispielsweise über magnetische Spin-Spin-Wechselwirkung [95]. Im Fall von α -PdBi handelt es sich darüber hinaus zusätzlich um einen Kandidaten für topologische Supraleitung [96], ein Effekt, der mit der Anregung von Quasipartikeln mit den Eigenschaften eines *Majorana*-Fermions ⁴¹ verbunden ist [97]. Darüber hinaus zeigt α -PdBi eine abnehmende Sprungtemperatur mit steigendem hydrostatischem Druck ($T_C = 2.8$ K bei $p = 2$ GPa) [98]. Bei 2 K liegt das kritische Feld bei ca. 25 mT, T_C wird unter Anlegen von 35 mT auf 2.25 K verringert [99].

Erstmal von Srinivasan et al. [100] erwähnt, sind in α -PdBi darüber hinaus dHvA und Shubnikov-de Haas Oszillationen (s. dazu Kap. 2.3) bis mindestens 10 K nach-

⁴¹Ein Teilchen, das gleichzeitig sein eigenes Anti-Teilchen ist

weisbar. Weitere Messungen zu dHvA-Oszillationen wurden hierzu durch Khan et al. [96] und Klotz et al. [101] durchgeführt. Die angegebenen Messungen von Khan et al. umfassen hierbei Messungen mit Hilfe von Torque-Magnetometrie (Feldbereich: 0–35 T, Temperatur 0.35 K–2.2 K). Diese beginnen mit einem Winkel von 21° zwischen b-Achse und ac-Ebene. Mit einer Schrittweite von 7° wird dabei die b-Achse und anschließend die ac-Ebene passiert. Über die Orientierung innerhalb der ac-Ebene werden keine Angaben gemacht. Die Oszillationen, gemessen bei 0.35 T, beginnen durchweg zwischen 10 T und 15 T.

Klotz et al. zeigen unter Benutzung eines Torque-Magnetometers zum einen die ausführliche Untersuchung der [010]-Richtung, wobei sich deren Messungen, ebenfalls, auf einen Feldbereich von 0–18 T, gemessen zwischen 40 mK und 1.14 K, erstrecken. Zum anderen wird von Rotationsmessungen $[010] \rightarrow [101]$ und $[010] \rightarrow [10\bar{1}]$ berichtet. Dabei ist anzumerken, dass die in der vorliegenden Arbeit als [010]-Richtung bezeichnete Messrichtung der bei Klotz et al. als [001]-Richtung beschriebenen Messrichtung entspricht. Dies begründet sich aus der dort verwendeten Achsenbenennung nach Yaresko et al. [102], in welcher die $P112_1$ -Konvention für die Raumgruppe $P2_1$ von α -PdBi anstelle der in der hiesigen Arbeit verwendeten $P12_11$ -Konvention nach Bhatt et al. [89] verwendet wird. In Ersterer (Yaresko) liegt die c-Richtung parallel zur Schraubenachse 2_1 , in Letzterer (Bhatt) die b-Richtung. Im Weiteren wird die Benennung nach Bhatt et al. verwendet.

Im Laufe dieses Kapitels werden die Züchtungen von α -PdBi mittels Eigenflusssynthese, die Orientierung und SQUID-Magnetisierungsmessungen in [100]-, [010]- und [001]-Richtung sowie Messungen in [101]-Richtung gezeigt. Letztere weist die Besonderheit einer einzigen, dominanten dHvA Frequenz auf. Für sämtliche Orientierungen werden die effektiven Massen der beteiligten Oszillationen und die zugehörigen Dingle-Temperaturen, soweit möglich, berechnet. Für die drei Hauptrichtungen wird hierfür die Methode einer gestaffelten Fourieranalyse genutzt, während im Fall der [101]-Richtung eine dominante, einzelne Frequenz eine Auswertung direkt aus den Oszillationen erlaubt. Über die ermittelbaren effektiven Massen wird darüber hinaus ein direkter Zusammenhang der Oszillationsfrequenz mit der zugehörigen effektiven Masse aufgestellt.

Unter Nutzung der direkten Auswertung ohne die Notwendigkeit einer Fourieranalyse wird die [101]-Richtung zudem als Qualitätsmerkmal für den direkten Vergleich der hergestellten Proben genutzt. Darüber hinaus wird anhand dessen der Einfluss des strukturellen Phasenübergangs von β -PdBi zu α -PdBi auf die Oszillationsampli-

tude untersucht. Ebenso wird ein unabhängiger Vergleich zu Proben gezogen, welche über das Bridgman-Verfahren hergestellt wurden. Diese stammen aus jener Züchtung, welche auch Klotz et al. untersucht haben.

Zuletzt wird erstmals zum einen ein Zusammenhang zwischen der Supraleitung, ausgedrückt durch die Volumenssuszeptibilität χ und der Amplitude der Quantenoszillationen aufgestellt, zum anderen wird ein Ausheilungsprozess von α -PdBi bei Raumtemperatur nachgewiesen.

6.2. Das PdBi-System

Bereich I Dieser Abschnitt reicht von 0 at.-% bis 33.3 at.-% und wird von Bismut und der Phase PdBi₂ begrenzt (s. Abb. 49). Dieser Bereich spielte bereits in Kap. 5 eine Rolle. Beide formen unterhalb der eutektischen Temperatur von 256°C eine Mischungslücke mit einem eutektischen Punkt bei 5.8 at.-% Palladium. Darüber hinaus zeigt PdBi₂ einen strukturellen Phasenübergang von α -PdBi₂ zu β -PdBi₂ bei 380°C. Oberhalb dieser Temperatur und bei einem Palladiumgehalt von 16.8 – <33.3 at.-% fällt bei unterschreiten der Liquiduskurve daher nicht mehr die α -, sondern die β -Phase aus der Schmelzlösung aus, welche sich dann bei weiterem Abkühlen in die α -Phase umwandelt.

PdBi₂ selbst weist einen Homogenitätsbereich ⁴² auf, welcher mit steigender Temperatur bis 380°C auf eine Breite von ca. 2 at.-% zunimmt und dann bis zum Erreichen von 485°C wieder auf 0 abnimmt. Bei dieser Temperatur schmilzt β -PdBi₂ quasi kongruent auf. Hierzu ist zu sagen, dass dies keinem Dystektikum entspricht, da der Punkt zum einen links und rechts nicht von Eutektika umgeben ist und die Liquiduskurve keine stetige Steigung mit $dT/dx = 0$ aufweist (s. Kap. 2.1.3). Zwar schmilzt diese Phase im Endeffekt ebenfalls quasi-kongruent auf, jedoch zählt dieser Punkt streng genommen zu den peritektischen nach folgender Gleichung (in diesem Fall von niedrigen Temperaturen kommend):



⁴²Bereich, in dem die atomare Zusammensetzung variiert, d.h. in diesem Fall Pd_{1+d}Bi₂ oder Pd₁Bi_{2-d}. Dieser hat die unterschiedlichen Temperaturen (380°C und >380°C) des strukturellen Phasenübergangs links und rechts von PdBi₂ zur Folge

Dabei liegt das Verhältnis von Schmelzlösung zu β -PdBi-Phase so stark auf Seiten der Lösung, dass es quasi homogen aufschmilzt. Brasier et al. beschreiben den Vorgang folgendermaßen [72]: „*Bi₂Pd-Phase schmilzt ohne Veränderung der Zusammensetzung, jedoch ohne ein Maximum in der Liquidus[kurve]*“. Der Vollständigkeit halber ist β -PdBi jedoch mit einbezogen. Ein solcher Grenzfall wird als boarderline-Peritektikum bezeichnet ⁴³.

Bereich II Dieser Abschnitt erstreckt sich von 33.3 at.-% bis 50 at.-% und wird von PdBi₂ und PdBi begrenzt (s. Abb. 49). Oberhalb von 485°C liegt darin der flüssig-fest-Bereich von β -PdBi und Schmelzlösung vor, welcher bei 50 at.-% und 618°C endet. Dieser Bereich ist der erste von Zweien, welche sich zur Schmelzflusssynthese von PdBi eignen (s. Abb. 49, rot unterlegt). Unterhalb von 485°C bilden die binären Phasen eine feste Mischungslücke. Da beide Phasen strukturelle Phasenübergänge durchlaufen, setzt sich diese aus β -PdBi₂ und β -PdBi (485 – >380°C), α -PdBi₂ und β -PdBi (>380°C – 210°C) und α -PdBi₂ und α -PdBi (<210°C) zusammen.

Bereich III Dieser Abschnitt reicht von der Phase PdBi bis 71,4 at.-%, was der Konzentration von Bismut in der Bi₂Pd₅-Phase entspricht (s. Abb. 49). Aufgrund des dystektischen Punkts bei 50 at.-% und 618°C schließt sich auf der Pd-reichen Seite des Phasendiagramms ein weiterer flüssig-fest-Bereich von Schmelzlösung und β -PdBi an, welcher ebenfalls zur Schmelzflusssynthese genutzt werden kann (s. Abb. 49, grün unterlegt). Dessen Temperaturbereich ist jedoch äußerst schmal, da das Eutektikum bereits bei 584°C erstarrt. Das eutektische Verhältnis beträgt 42.6:57.4 (Bi:Pd). Unterhalb von 584°C liegt eine feste Mischungslücke aus β -PdBi und einer γ -Phase vor. Wie deren gestrichelte Konturen andeuten, ist deren genauer Homogenitätsbereich nur vage bekannt, spielt in diesem Fall jedoch auch keine Rolle. Diese zersetzt sich unterhalb von 400°C in einer eutektoiden Reaktion zu β -PdBi und Pd₅Bi₂. Bis 210°C liegt somit eine Mischungslücke von β -PdBi und Pd₅Bi₂, unterhalb von α -PdBi und Pd₅Bi₂ vor.

Dennoch berichten Oberndorff et al. [103] von einer stabilen Zusammensetzung der γ -Phase und einer Pd₃Bi-Phase bei 235°C in einem totalen atomaren Verhältnis von 62.5% (Pd): 37.5% (Bi). Die Ergebnisse der Heiz- und Kühlkurven

⁴³Zitat PD Dr. Detlef Klimm, Internationale Sommerschule für Kristallzüchtung, Granby, Colorado (22.07.2019)

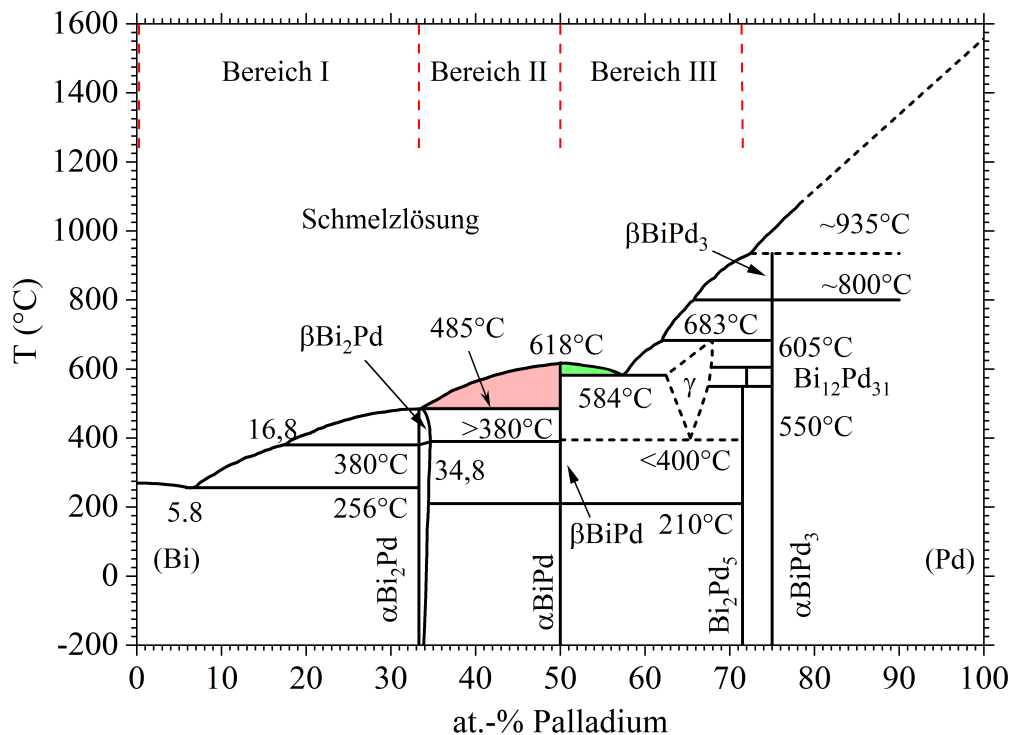


Abbildung 49: Komplettes Phasendiagramm des PdBi-Systems [72]; Rot und Grün unterlegt sind die zur Schmelzflusssynthese von PdBi geeigneten Bereiche links und rechts des Dystektikums. Rot gestrichelt sind die drei erläuterten relevanten Bereiche markiert

im Folgenden stützen eine Stabilität der γ -Phase bis auf 235°C jedoch nicht (s. Abb. 58 und Abb. 59).

6.3. Schmelzflusssynthesen unter 50 at.-%

Wie aus Abb. 49 hervorgeht, ist der rote Bereich zwischen 33.3 at.-% und 50 at.-% geeigneter, um PdBi im Schmelzfluss zu synthetisieren. Sowohl der Konzentrationsbereich, wie auch der Temperaturbereich sind deutlich größer verglichen mit der grünen Fläche. Daher wurden die ersten Synthesen in diesem Bereich bei einem atomaren Einwaagenverhältnis von 37:63 (Pd:Bi) durchgeführt. Die Liquiduskurve wird laut Phasendiagramm in diesem Verhältnis bei ca. 530°C geschnitten. Die Einwaagen der jeweiligen Proben sind Tab. 20 nachzulesen. Im Sinne der Übersichtlichkeit wird für diese deren Laborbenennung, d.h. ASC_110 usw. verwendet. Kristalle, welche aus den jeweiligen Proben gewonnen wurden, werden alphabetisch mit Buchstaben

ASC_	110	113	114	117	119	123	124	DTA
m _{Pd}	2.078	2.08	2.077	2.08	2.08	2.081	2.078	0.168
m _{Bi}	6.945	6.945	6.945	6.946	6.945	6.945	6.946	0.562

Tabelle 20: Einwaagen der PdBi-Proben im atomaren Verhältnis von 37:63, Hersteller Palladium: Agosi (3N5), Hersteller Bismut: 5N Plus (5N). Die blau markierten Proben wurden in Modell I gemessen und ihre Züchtungsprogramme anhand dieser Messergebnisse ausgearbeitet. Die schwarzen Proben sind herkömmlich mit linearem Abkühlen über die Liquidustemperatur hergestellte Referenzproben. ASC_110 und ASC_114 wurden in einem Muffelofen hergestellt, ASC_123 und ASC_124 in Modell I, jedoch in unkontaktierten Tiegeln, weshalb keine Messung der Phasenübergänge durchgeführt wurde

versehen (z.B. ASC_119_a). Zusätzlich ist in Tab. 20 eine DTA-Probe identischen Verhältnisses abgebildet, um die Detektionen beider Systeme auch in diesem Fall vergleichen zu können.

110/114 Diese Proben stellen Referenzproben dar, welche in einem herkömmlichen Muffelofen der Marke *Nabertherm* hergestellt wurden. Diese wurden gasdicht in Quarzglasampullen versiegelt, für 3 Stunden bei 700°C homogenisiert und anschließend bis auf 550°C so schnell der Ofen erlaubte abgekühlt. Im anschließenden Züchtungsprozess wurden sie mit 1°C/Std. auf 461°C und nachfolgend ohne weitere Heizeinwirkung auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden sie auf ca. 490°C erhitzt (über das boarderline-Peritektikum), für eine Stunde gehalten und zentrifugiert.

113/117/119 ASC_113, ASC_117 und ASC_119 wurden unter Verwendung des beschriebenen Züchtungssystems untersucht, d.h. ihre Phasenübergänge im Aufheizen und Abkühlen detektiert (s. Kap. 6.3.1), anhand derer Vorversuche, sog. Plateauversuche durchgeführt (s. Kap. 6.3.2) und davon ausgehend die Züchtungsprogramme erstellt (s. Kap. 6.3.3). Im Anschluss wurden sie in Quarzglas versiegelt, auf 490°C erhitzt, für eine Stunden gehalten und zentrifugiert.

123/124 ASC_123 und ASC_124 sind Referenzproben, welche zum Vergleich in Modell I mit dem gleichen Temperaturprogramm wie ASC_110 und ASC_114 hergestellt wurden. Diese waren nicht mit einem Messdraht kontaktiert, weshalb

keine Spannungsdaten von ihnen vorhanden sind. Ihr Temperaturprogramm sah ebenfalls eine Homogenisierung bei 700°C mit anschließendem Abkühlen auf 550°C vor. Der Züchtungsprozess wurde mit 1°C/Std bis auf 461°C durchgeführt und dann so schnell wie möglich auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die Proben in Quarzampullen versiegelt, auf 490°C erhitzt und zentrifugiert.

DTA-Probe Diese Probe wurde auf 1000°C für 30 Minuten homogenisiert und anschließend auf 150°C abgekühlt. Dieser Prozess wurde dreimal wiederholt. Zweimal betrug Heiz- und Kühlrate 20°C/Min, einmal 10°C/Min.

In diesem Fall wurde der Referenztiegel mit 733.9 mg Bismut gefüllt, weshalb sich eine vergleichsweise konstante Basislinie ausbilden konnte. Die Tiegel bestanden identisch zu den Züchtungen aus Alumina.

6.3.1. Detektion der Phasenübergänge

Sämtliche kontaktierte Proben wurden zur Bestimmung deren exakter Übergangstemperaturen auf 700°C aufgeheizt, dort für 30 Minuten gehalten ⁴⁴ und anschließend ohne weitere Heizeinwirkung auf 200°C (ASC_113), 100°C (ASC_117) und 250°C (ASC_119) abgekühlt. Dieser Prozess wurde mehrfach wiederholt, um auch die Statistik der Anomalien, insbesondere im Abkühlen einschätzen zu können. In Abb. 50 sind die Heiz- und Kühlkurven, welche an ASC_119 aufgenommen wurden, abgebildet (Die erste Heizkurve mit den Schmelz- und Reaktionsprozessen der Reinelemente ist nicht abgebildet und deren Daten in Tabelle 21 nicht angegeben). Zusätzlich sind darunter die vierte Heizkurve nach Abzug des Untergrunds und ihre erste Ableitung, sowie in Abb. 50(b) von der ersten Kühlkurve abgebildet. Neben diesen graphischen Dreierverbänden sind darüber hinaus in Abb. 50(c) und (d) auch die Messungen an der DTA-Vergleichsprobe abgebildet.

Die Anomalien sind in allen Graphen mit 1, 2 und 3 (Abkühlen) bzw. 3', 2' und 1' (Aufheizen) gekennzeichnet. Im Fall der DTA sind zwei Kühlkurven mit Vergrößerung um 1 abgebildet, da sich in diesem Fall seitens der DTA-Messung die Statistik der Unterkühlung stärker verdeutlicht als im Fall der Ofendetektionen.

1/1' Diese Anomalien werden der Reaktion

⁴⁴Ausnahme: Zum Homogenisieren der Reinelemente nach dem ersten Aufheizen wurden 240 Minuten veranschlagt

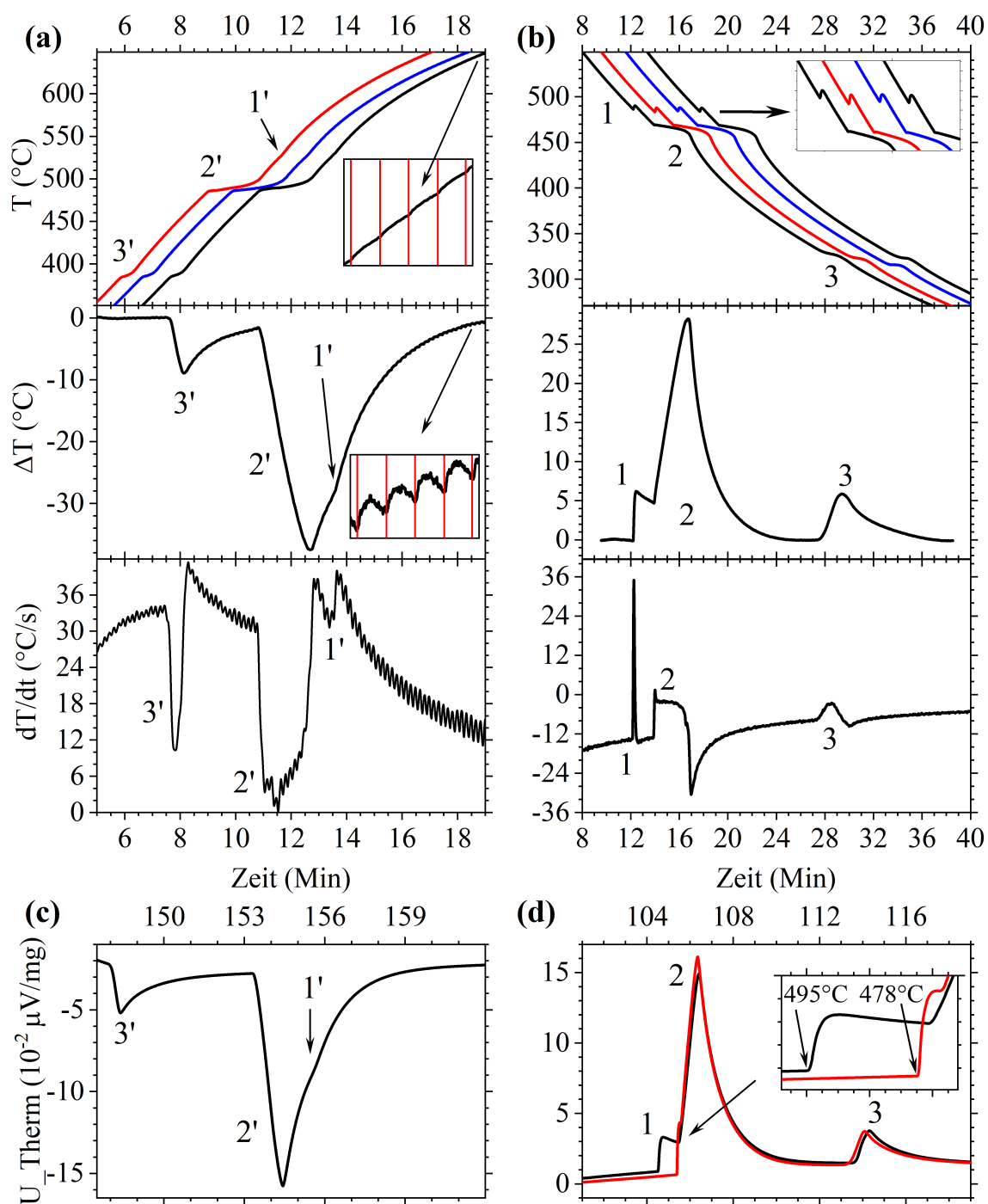


Abbildung 50: Phasenübergänge in den PdBi-Proben am Beispiel von ASC_119, aufgenommenen in Modell I

a) Aufheizkurve 2-4 (Nr. 1 zeigt die Reaktion der Reinelemente und fehlt bewusst) mit Kurve 4 nach Abzug des Untergrunds und ihrer Ableitung darunter. Ausschnitte von Heizkurve und Abzug verdeutlichen die Pulsheizung, Heizpulsse als rote Striche angedeutet.

b) Abkühlkurven 1-4 mit Kurve 1 nach Abzug des Untergrunds und Ableitung darunter.

c), d) DTA-Referenz im Aufheizen (c) und Abkühlen (d) mit zwei Verläufen im Abkühlen mit Vergrößerung um Anomalie 1, um den Unterschied der Unterkühlung zu verdeutlichen.

Tabelle 21(a)

	T_1	ΔT_{\uparrow}^1	ΔT_{Max}^1	T_2	ΔT_{\uparrow}^2	ΔT_{Max}^2	A_{1+2}	T_3	ΔT_{Max}^3	A_3
1	486	3.8	6.3	470	0.17	23.6	109.5	334	5.9	21.2
2	483	4.7	6.9	469	0.03	22.8	109.5	329	6.1	20
3	484	3.7	6.4	469	0.06	22.6	107.5	320	6.4	18.1
4	484	3.9	6.6	469	0	22.7	108.9	332	6.1	20.1
\emptyset	484	4	6.6	469	0.09	23	108.8	329	6.1	19.9
DTA	496	—	0.024	476	—	0.12	0.25	322	0.023	0.04
DTA	478	—	0.037	474	—	0.12	0.24	328	0.024	0.042

Tabelle 21(b)

	$T_{3'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{3'}$	$T_{2'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{2'}$	$T_{1'}$	$A_{1'+2'+3'}$
1	—	—	—	—	—	—
2	384	8.9	485	36.7	528	129.5
3	384	9.2	486	36	528	138
4	385	9	486	36	528	127
\emptyset	384	9	486	36.2	528	131.5

Tabelle 21(c)

	$T_{3'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{3'}$	$A_{3'}$	$T_{2'}$	$\Delta T_{\uparrow}^{2'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{2'}$	$T_{1'}$	$\Delta T_{\uparrow}^{1'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{1'}$	$A_{1'+2'}$
DTA	379	3	4.5	485	—	13	529	—	—	24

Tabelle 21: Daten sämtlicher Anomalien des PdBi-Systems im Verhältnis 37:63. Alle Temperaturwerte in °C, die nominelle Einheit der Flächen A_{1+2} usw. sind °C·Min. Die Daten der DTA sind für T_1 , T_2 und T_3 ebenfalls in °C, angegeben, die Δ -Werte in $\mu\text{V}/\text{mg}$ und die Flächen in $(\mu\text{V}\cdot\text{Min})/\text{mg}$ (DTA-Einheiten)

a) Werte der Abkühlverläufe gemessen im Ofen und in der DTA. Mit A_{1+2} sind in diesem Fall die kombinierten Flächen der Anomalien 1 und 2 gemeint, da diese ineinander übergehen.

b) Werte der Heizverläufe, gemessen im Ofen. Da die Anomalien miteinander verbunden sind, können keinerlei separate Flächen, sondern ausschließlich die Gesamtfläche $A_{1'+2'+3'}$ angegeben werden. $T_{1'}$ gibt in diesem Fall den Punkt der stärksten Abweichung vom Grundverlauf an (in Abb. 50 deutet der Pfeil von 1' direkt darauf)

c) Werte des Heizverlaufs in der DTA in °C (Temperaturen), $10^{-2}\mu\text{V}/\text{mg}$ (Δ -Werte) und in $10^{-2}\mu\text{V}\cdot\text{Min}/\text{mg}$ (Flächen)



zugeschrieben. Wie in Abb. 50 zu sehen, sind hin- und Rückreaktion sowohl im Aufheizen, wie auch im Abkühlen deutlich zu sehen. Dabei wird erneut ersichtlich, wie stark sich die Unterkühlung auf die Detektierbarkeit auswirkt. Während die Anomalie im Aufheizen primär nach Abzug des Untergrunds und in der Ableitung zu sehen ist (in Ersterem nur als geringe Abweichung vom Grundverlauf), so ist es im Abkühlen mit einem deutlichen Anstieg ΔT_{\uparrow}^1 von durchschnittlich 4°C verbunden. Die in Tabelle 21 angegebene Temperatur für $T_{1'}$ im Aufheizen bezieht sich auf den Punkt der größten Abweichung vom Grundverlauf (in Abb. 50 mit 1' und Pfeil markiert). Unter der Annahme, dass dies der Punkt ist, an dem der Lösungsprozess von $\beta\text{-PdBi}$ abgeschlossen ist (Liquidus!), so lässt sich die durchschnittliche Unterkühlung mit 44°C beziffern. Der Wert für $T_{1'}$ von 528°C passt hierbei tadellos zu den 529°C der DTA-Messung. Ebenso zeigt sich, dass Anomalie 1' im Aufheizen in der DTA-Messung ebenso gering ausfällt wie im Ofensystem. Dass in diesem Fall der Lösungsprozess dennoch eindeutig detektierbar ist, hängt damit zusammen, dass der Prozess auf einen sehr kleinen Temperaturbereich limitiert ist (486°C bis 528°C) und gleichzeitig nach dem Hebelgesetz ca. 23.5 at.-% der gesamten Lösung zu $\beta\text{-PdBi}$ ausfällt (unter Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts). Trotz dieses hohen Anteils ist die Anomalie im Aufheizen klein. Bei geringeren Mengen auf größere Temperaturbereiche (z.B. für GdAl_3 , s. Kap. 5.2) ist ein Ausbleiben einer eindeutigen Anomalie damit nachvollziehbar. Da im Fall des Abkühlens die Anomalien 1 und 2 miteinander verbunden sind, ist es nicht möglich, separate Flächen dafür anzugeben. Im Aufheizen ist dies noch extremer, da hierbei auch die Anomalien 3' und 2' ineinander übergehen, weshalb hierbei nur $A_{1'+2'+3'}$ angegeben werden kann (s. Tab. 21(b)).

2/2' Die zweite Anomalie wird der Reaktion



zugeschrieben, wenngleich $\beta\text{-PdBi}$ in diesem quasi-kongruenten boarderline-Peritektikum kaum eine Rolle spielt.

Reaktion 2 findet bei durchschnittlich 469°C statt, der Gegenpart 2' im Aufhei-

zen bei 485°C, was perfekt zum publizierten Phasendiagramm passt. Obwohl dies eine Unterkühlung von 16°C bedeutet, zeigen die Anomalien nur einen minimalen Anstieg ΔT_{\uparrow}^2 von maximal 0.17°C und verhalten sich damit eher wie die indium- und aluminiumreichen Eutektika in Kap. 5.

Aufgrund des direkten Aufeinanderfolgens von 1 und 2 im Abkühlen und 3', 2' und 1' im Aufheizen, können die Flächen der Anomalien nur gemeinsam betrachtet werden (s. Tab. 21(b) und (c)).

3/3' Die dritte und letzte detektierte Anomalie wird der Reaktion



zugeschrieben, was den ersten strukturellen Phasenübergang darstellt, welcher im Ofensystem detektiert wurde. $T_{3'}$ deckt sich dabei mit durchschnittlich 384°C ebenfalls einwandfrei mit dem publizierten Phasendiagramm, in welchem der strukturelle Phasenübergang der α -zur β -Phase mit >380°C angegeben wird. Der Wert der DTA liegt zwar bei 379°C, jedoch deutet das Phasendiagramm an, dass innerhalb der PdBi_2 -Phase diese Übergangstemperatur abhängig vom Palladiumgehalt ist. Da es sich um zwei unterschiedliche Proben handelt, kann sich natürlich auch der Palladiumgehalt in der PdBi_2 -Phase jeweils minimal unterscheiden.

Mit einer durchschnittlichen Temperatur für T_3 von 329°C im Ofen und 325° für die DTA ergibt dies eine Unterkühlung von durchschnittlich 55°C bzw. 54°C. Diese Unterkühlung verdeutlicht, dass auch ein struktureller Phasenübergang statistisch beeinflusst ist, da auch in diesem Fall die strukturelle Umordnung an einem Punkt im Festkörper starten muss, um sich dann über den gesamten Festkörper auszubreiten.

Die Flächen unter den Graphen lassen sich nicht im Einzelnen betrachten, da gerade Anomalie 3' nach Abzug des Untergrunds die 0-Linie nicht erreicht, bevor Reaktion 2' einsetzt (s. Abb. 50). Somit kann ausschließlich die Summe der Flächen in den Heiz- und Kühlverläufen $A_{1'+2'+3'} \leftrightarrow A_{1+2} + A_3$ betrachtet werden. Wenngleich die Werte für $A_{1'+2'+3'}$ deutlicher schwanken, so sind die Flächen im Aufheizen und Abkühlen im Schnitt vergleichbar

Der letzte vom Phasendiagramm vorausgesagte Übergang von $\beta\text{-PdBi}$ zu $\alpha\text{-PdBi}$

konnte bei keiner Probe, welche im Ofen untersucht wurde, nachgewiesen werden, ebenso wenig in der DTA. Wie sich später zeigt, hat gerade dieser Phasenübergang jedoch massiven Einfluss auf die physikalischen Messungen an α -PdBi-Kristallen (s. Abb. 79), weshalb auch er hier nicht unerwähnt bleiben darf.

Die aufgenommenen Daten zeigen zum einen erneut die Vergleichbarkeit beider Detektionssysteme, daneben jedoch auch, dass Unterkühlung nur schwer vorherzusagen ist und unabhängig vom Detektionssystem auftritt. Während sie für den strukturellen Phasenübergang ($T_3 \leftrightarrow T_{3'}$) in beiden Detektionssystemen ähnlich ausfällt, unterscheidet sie sich für das Ausfallen von β -PdBi für beide Systeme deutlich. Während in allen Kühlprozessen des Ofens die Unterkühlung nur um maximal 3°C schwankt, liegen die Daten für T_1 im DTA-System trotz identischer Kühlrate um 18°C auseinander.

Darüber hinaus legen die Daten nahe, dass unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts der Festkörper unterhalb von Reaktion 2 zwar zu 23.5 at.-% aus β - bzw. α -PdBi und zu 76.5 at.-% aus β - bzw. α -PdBi₂ besteht (den temperaturabhängigen Konzentrationsbereich von PdBi₂ nicht miteinbezogen), jedoch nur der Übergang von PdBi₂ einen signifikanten Wärmebeitrag hat. Dies zeigt, dass die freiwerdende/aufzunehmende latente Wärme für den α - \leftrightarrow β -Übergang von PdBi₂ jenen von PdBi massiv übertreffen muss.

6.3.2. Plateauversuche

Nach der grundsätzlichen Detektion aller Phasenübergänge innerhalb des Phasendiagramms (außer β -PdBi \rightleftharpoons α -PdBi) sowohl im Aufheizen-, wie auch im Abkühlen, galt es, diese Information bestmöglich zu nutzen, insbesondere für Synthesen, welche mit Heizraten bis maximal 50°C/Std durchgeführt wurden.

Wie aus der Ableitung des Aufheizprozesses in Abb. 50 hervorgeht, liegt die Heizrate im Bereich des Beginns von Anomalie 3' bis Anomalie 1' bei über 30°C/Min, also über 1800°C/Std. Selbst die damit verglichene Detektion in der DTA wurde konstant mit 20°C/Min, also 1200°C/Std durchgeführt. Zum Vergleich wurde dieser Prozess auch mit 10°C/Min durchgeführt. Wie in Abb. 51 zu sehen, verlängert eine solche Halbierung der Heizrate die Dauer eines jeden Phasenübergangs, da der gesamte Temperaturbereich nun in der doppelten Zeit durchlaufen wird. Auf die Starttemperatur hat dies nur geringen Einfluss, ebenso wenig auf die Gesamtmenge latenter Wärme, wohl jedoch auf die Zeit, während der diese in diesem Fall aufgenommen wird. Die Zeit eines jeden Phasenübergangs wird verlängert, die Abweichung von der

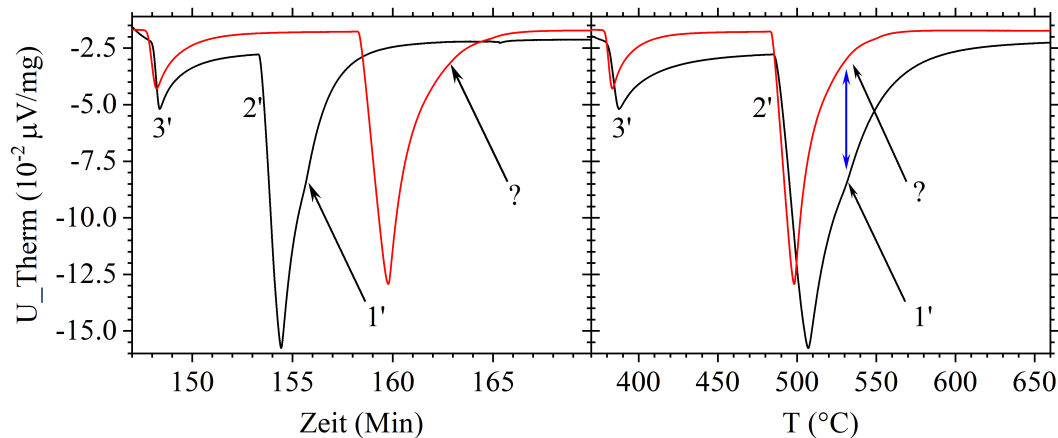


Abbildung 51: DTA-Messung im Aufheizen an PdBi (37:63) mit $10^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ (rot) und $20^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ (auch in Abb. 50 zu sehen), sowohl gegen die Zeit, wie auch die Temperatur. Zeitlich ist die rote Kurve zur schwarzen verschoben. Für eine Kühlrate von $20^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ ist Anomalie 1' zu erkennen, für $10^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ nicht mehr. Ihre zu erwartende Position ist mit „?“ gekennzeichnet

Basislinie und damit die Detektierbarkeit verringert. Im Fall von 1' hat dies zur Folge, dass die Anomalie bereits bei einer Heizrate von $10^{\circ}/\text{Min}$ nicht mehr eindeutig zu sehen ist. Eine Detektion bei Raten bis $50^{\circ}\text{C}/\text{Std}$ ist daher nur schwer vorstellbar. Wie die binären Systeme in Kap. 5 zeigen, ist eine Detektion mit 1' vergleichbaren grundsätzlich nicht immer zu erwarten, selbst bei derart hohen Heizraten.

Im Fall realer Züchtungen sind solch hohe Heiz- und Kühlraten unbrauchbar, zumal langsame Raten auch die Temperaturverteilung innerhalb des Ofens und damit das Verhalten der Schmelzlösung verändern könnten. Darüber hinaus ist die Kenntnis, wann der Liquidus erreicht und damit der Lösungsprozess beendet ist, nur ein Teil der Information, welcher für sinnvolle Keimauslese vonnöten ist. Ebenso wichtig ist es, den Temperaturbereich unterhalb dieser Temperatur einzuschränken, in welchem der größte Teil der Kristalle aufgelöst, aber aufgrund der geringfügig zu niedrigen Temperatur dennoch ein Rest an Kristallen übrig ist, welche als Kondensationskeime dienen können (s. Kap. 2.1.7).

Um diesen Bereich zu bestimmen und das Verhalten der Schmelzlösung für kleine Raten einschätzen zu können, wurden Plateauversuche der eigentlichen Züchtung voraus geschaltet. Vergleichbar zu ASC_119 in Abb. 50 wurden hierfür die relevanten Temperaturen für ASC_113 und ASC_117 bestimmt.

Die Plateauversuche sahen ein komplettes Aufschmelzen der entsprechenden Schmelz-

ASC_	113	117	119
T ₁	490	480	484
T ₁ '	527	546	524
T ₂	472	466	469

Tabelle 22: Mittelwerte der für die Plateauversuche relevanten Temperaturen. Die Werte für ASC_119 sind auch in Tab. 21 zu sehen

lösungen bei 700°C für 30 Minuten vor. Anschließend wurden die Proben ohne Heizeinwirkung bis auf eine Temperatur unterhalb von T₁ und oberhalb von T₂ abgekühlt. Ab diesem Punkt starten die eigentlichen Plateauversuche, welche in Modell I aufgrund der höheren Genauigkeit anhand der Messspannung und nicht anhand von T₁ gesteuert wurden. Aus diesem Grund sind in Abb. 52, 53, 54 und 55 nicht die Werte von T₁, sondern die Werte der Lock-In-Spannung aufgetragen. Die Plateautemperaturen konnten dennoch anhand der Werte von T₁ mit ausreichender Genauigkeit angegeben werden, ebenso wie die relevanten Temperaturen in den darauf folgenden Züchtungen (s. Kap. 6.3.3). Die Steuerung anhand der Spannung wurde in Modell II nicht übernommen (s. Kap. 6.4).

Die Plateauversuche sahen aufeinanderfolgende Spannungsplateaus in einem Temperaturfenster um die detektierte Liquidustemperatur T₁' vor. Zwischen diesen Plateaus wird die Lösung ohne Heizeinwirkung bis unterhalb von T₁ abgekühlt, anschließend wieder aufgeheizt und das nächste Plateau angefahren. Die Spannung und damit die Proben temperatur des nächsten Plateaus wird dabei jedes Mal verringert und das Verhalten der Schmelzlösung bzw. die Anomalien von T₁ in jedem Abkühlen miteinander verglichen. In Abb. 52 sind die Versuche für ASC_113, ASC_117 und ASC_119 abgebildet. Abb. 52(a) zeigt das Spannungsprofil von ASC_113 mit den jeweils zu den Plateaus gehörigen Temperaturen stellvertretend für alle drei Proben.

ASC_113 Die Plateaus dieser Probe wurden auf 540°C bis 504°C mit einer Schrittweite von 4°C gesetzt, wobei jedes Plateau für 8 Stunden gehalten wurde. In Abb. 52(b) sind alle Abkühlverläufe abgebildet. Zusätzlich ist jener Verlauf zu sehen, welcher direkt nach der Homogenisierung bei 700°C aufgenommen wurde. Dabei zeigt sich, dass es kaum einen Unterschied macht, ob die Schmelzlösung von 700°C oder von 540–524°C abgekühlt wird, da in Allen Unterkühlung zu sehen ist. Nach dem Plateau bei 520°C verändert sich das Signal dagegen deutlich. Anstatt des bisherigen unterkühlten Anstiegs zeigt die Anomalie nur

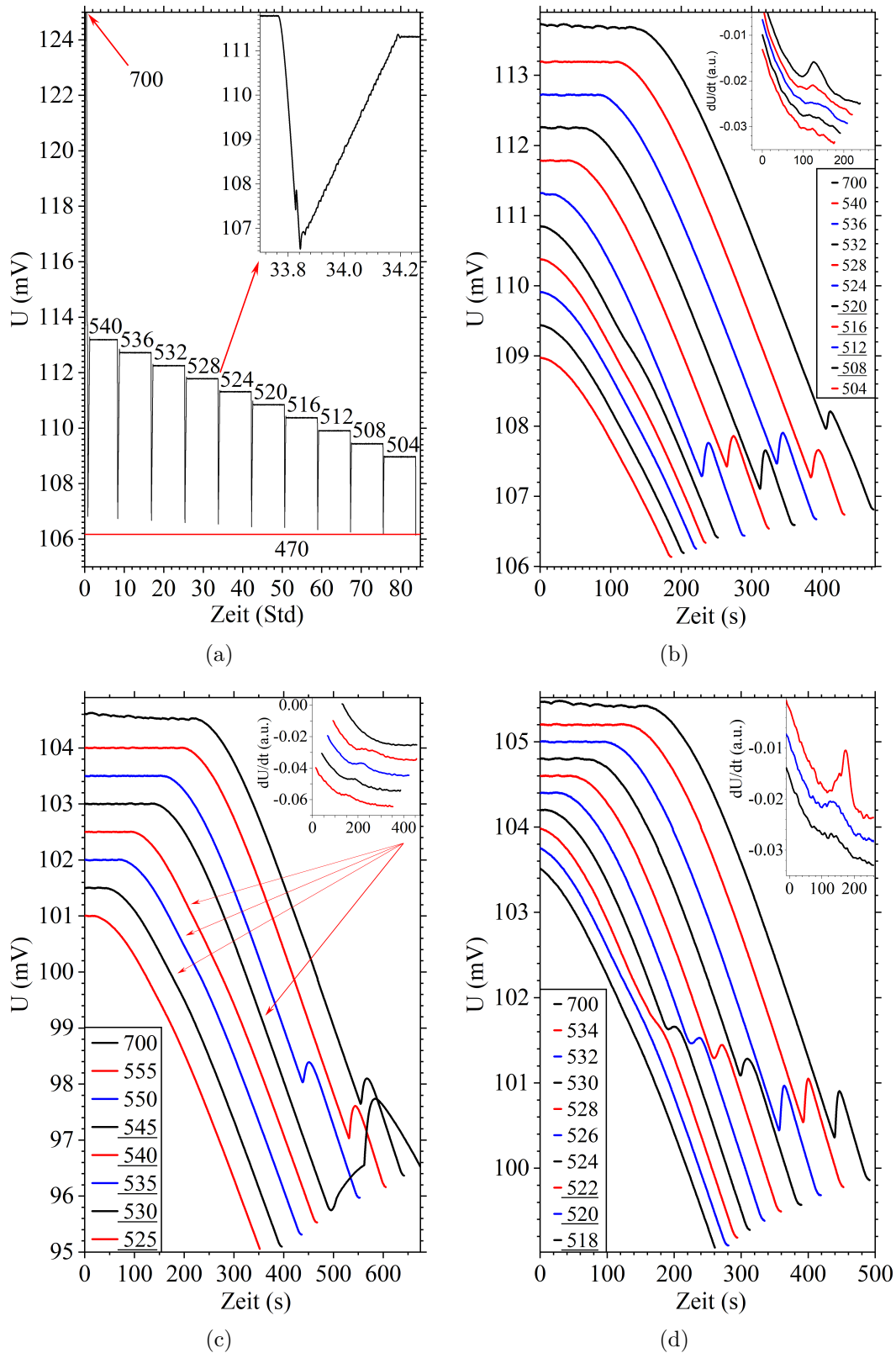


Abbildung 52: Plateauversuche an den Proben ASC_113, ASC_117 und ASC_119. a) zeigt stellvertretend für alle drei Proben das angesetzte Temperaturprofil von ASC_113, wobei in diesem Fall jedes Plateau acht Stunden gehalten wurde. Dies wurde für ASC_117 und ASC_119 auf zwei Stunden reduziert. b) zeigt alle Abkühlverläufe von ASC_113 zeitlich zueinander verschoben. c) zeigt alle Verläufe für ASC_117. d) zeigt die Abkühlverläufe von ASC_119. Für alle Proben sind die Ableitungen der jeweils Unterstrichenen mit eingefügt

noch eine leichte Veränderung der Steigung im Abkühlen, jedoch bei höheren Temperaturen. Mit jeder weiteren Verringerung der Plateautemperatur wird diese Anomalie ebenfalls kleiner und ist bereits nach dem Plateau bei 508°C nicht mehr zu erkennen. Zur Verdeutlichung sind die Ableitungen der Verläufe 520–508°C zu sehen. Die dort sichtbare Anomalie verringert sich mit sinkender zugehöriger Plateautemperatur immer weiter und ist für 508°C kaum mehr vorhanden.

ASC__117 Für diese Probe wurden die Plateaus zwischen 555°C und 525°C mit einer Schrittweite von 5°C gewählt. Aus Zeitgründen wurde nur eine Haltezeit von 2 Stunden für jedes Plateau angesetzt. Der Grund für den deutlich höheren Wert für das erste Plateau war der vorher detektierte durchschnittliche Wert für T_1 , von 546°C anstelle von 527°C für ASC__113 (s. Tab. 22) ⁴⁵. Auch diese Probe zeigt ein zu ASC__113 vergleichbares Verhalten. Nach dem Plateau bei 545°C ist das letzte unterkühlte Signal zu erkennen. Jenes zeigt darüber hinaus erneut deutlich den statistischen Charakter der Unterkühlung, da das Signal nicht im Abkühlen, sondern erst im darauffolgenden Aufheizen zum nächsten Plateau auftrat. Das nach dem Plateau bei 540°C auftretende Signal ist wie schon im Fall von ASC__113 durch eine Veränderung der Steigung im Abkühlen, jedoch bei deutlich höherer Temperatur verbunden, wenngleich es im Vergleich zu ASC__113 nach 520°C nicht so deutlich ausfällt. Dies lässt vermuten, dass für diese Probe bereits knapp unter 545°C das unvollständige Auflösen erreicht ist. Auch für diese Probe sind in Abb. 52(c) die Ableitungen der Verläufe nach 545–530°C abgebildet. In Ersterem ist keine Anomalie im Verlauf der Steigung zu sehen, da die Schmelzlösung noch völlig homogen ist und β -PdBi stark unterkühlt ausfällt. In den vier Folgenden Ableitungen ist dagegen eine deutliche Anomalie im Verlauf der Steigung zu sehen, welche bis 525°C bereits stark verringert ist.

ASC__119 Die Plateaus dieser Probe starteten bei 534°C bis 518°C, s. Abb. 52(d). Überdies wurde eine geringere Schrittweite von 2°C pro Plateau angesetzt. Jedes Plateau wurde für 2 Stunden gehalten. In den Verläufen nach 700°C, 534°C und 532°C zeigt auch diese Probe einen nahezu identischen Grad der Un-

⁴⁵Ob hierfür ein Fehler in der Einwaage verantwortlich ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Jedoch zeigt es, dass es das Detektionssystem erlaubt, durch die Detektion vor der eigentlichen Züchtung auf solche unerwarteten Umstände zu reagieren, anstatt nach der Einwaage von falschen Liquiduswerten auszugehen.

terkühlung. Im Gegensatz zu ASC_113 und ASC_117 ist jedoch anschließend kein sofortiges Ausbleiben eines stark unterkühlten Signals zu verzeichnen. Die Messung zeigt dagegen vom Plateau bei 532°C zu 530°C eine Veränderung des unterkühlten Signals im Abkühlen hin zu augenscheinlich schwächerer Unterkühlung, welche mit jedem weiteren Plateau sinkt. Bis einschließlich des Plateaus von 524°C ist anschließend jedes Mal ein Anstieg der Temperatur, also eine vorhergehende komplette Auflösung der binären Phase zu verzeichnen. Mit dem Erreichen des Plateaus bei 522°C ist dann zum ersten Mal eine zu ASC_113 (Plateau 520°C) vergleichbare Anomalie zu erkennen. Die zugehörigen Ableitungen von 522–518°C zeigen wie schon bei den beiden Proben zuvor einen schnellen Rückgang der Anomalie mit sinkender Plateautemperatur. Auffällig ist hierbei, dass der Temperaturbereich nur 4°C umfasst, in welchem dieser Rückgang stattfindet, während es für ASC_113 und ASC_117 ca. 16°C sind. Ob dies mit der schrittweisen Abnahme der Unterkühlung in den Kühlkurven von 530–524°C zusammenhängt, konnte nicht geklärt werden. Das dort erkennbare Verhalten legt die Möglichkeit nahe, dass der Grad der Unterkühlung durchaus mit der vorangegangenen Plateautemperatur zusammenhängt (je niedriger die Temperatur, desto niedriger der anschließende Unterkühlungsgrad). Eine weitere Möglichkeit ist, dass bereits ab 530°C Unterkühlung ausgeblieben ist, mit der Kristallisation aber dennoch ein Anstieg der Temperatur verbunden sein kann. Warum sich ASC_119 in diesem Bereich mit sinkender Plateautemperatur so verhält, bleibt auch dahingehend unklar, da die beiden Vorherigen kein derartiges Verhalten aufweisen. Gerade ASC_117, bei welcher gerade die Anomalie mit dem stärksten Unterkühlungsgrad nach dem niedrigsten Plateau mit anschließender Unterkühlung aufgetreten ist (545°C), legt den Schluss nahe, dass es ein zufälliges Verhalten war. ASC_113 untermauert dies ebenso, da auch dort keinerlei Zusammenhang erkennbar ist.

Das besondere Verhalten von ASC_119 vernachlässigt, zeigen alle drei Proben ein gemeinsames Verhalten. Mit Unterschreiten einer bestimmten Temperatur bleibt eine starke Unterkühlung eindeutig aus, obwohl die entsprechende Temperatur 2 bzw. 8 Stunden gehalten wurde, was nur wenige °C darüber noch ausgereicht hat. Ebenfalls gilt für alle Proben, dass die zu unterschreitende Temperaturgrenze unterhalb der für $T_{1'}$ gemessenen Temperatur liegt (s, Tab. 22). Dies ist plausibel, da auch der Lösungsprozess nicht instantan verläuft, sondern Zeit braucht. Die hohen Heizraten

der Detektionen (s. Abb. 50) lassen der Schmelzlösung zu wenig Zeit, auf die rapide Temperaturveränderung zu reagieren, d.h. der Lösungsprozess ist erst bei höheren Temperaturen abgeschlossen. Im Fall der Plateauversuche hat die Schmelzlösung genug Zeit, das thermodynamische Gleichgewicht auch bei minimal nötiger Temperatur zu erreichen.

Dies zeigt anhand dreier, unabhängiger Beispiele die Möglichkeit, individuell für jede Probe einen Bereich auszumachen, welcher für effektive Keimauslese geeignet sein könnte. Hierbei ist jedoch auch anzumerken, dass eine derartige Detektierbarkeit wie im Fall der β -PdBi-Phase natürlich nicht immer zu erwarten ist. Die Anomalien von GdAl_3 (s. Kap. 5.2) zeigten bspw. von vornherein keinen Temperaturanstieg und eine Anomalie im Aufheizen war ebenfalls nicht detektierbar. In diesem Fall wäre der Bereich der Plateaus weiter zu fassen und das reine Ausbleiben und/oder eine Abschwächung der Anomalie von einem Plateau zum Nächsten der ausschlaggebende Punkt, um die Liquidustemperatur und einen geeigneten Temperaturbereich zu bestimmen.

6.3.3. Züchtung

Mit der Einschränkung des Temperaturbereichs, in welchem die Auflösung eines Großteils der β -PdBi-Kristalle zu erwarten ist, jedoch ein kleiner Teil zurückbleibt, wurden darauf aufbauend für ASC_113, ASC_117 und ASC_119 Temperaturprogramme erstellt. Diese realisieren die in Kap. 2.1.7 erläuterte Idee der Keimauslese. In Abb. 53, 54 und 55 sind die Profile der Messspannungen für die drei Proben zu sehen. Für die Benennung der im Folgenden detektierten Anomalien wird auch weiterhin die Nummerierung mit 1/1' ($\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{-PdBi} + \text{L}'$) und 2/2' ($\text{L}' + \beta\text{-PdBi} \rightleftharpoons \beta\text{-PdBi}_2$) verwendet.

ASC_113 Das Vorprogramm dieser Probe sagt bei einer Haltedauer von 8 Stunden ein messbares partielles Aufschmelzen im Temperaturbereich zwischen 524°C bis 520°C also obere und etwa 508°C als untere Grenze voraus. Das Temperaturprogramm sah daher eine Oszillation der Temperatur mit um ca. 2°C sinkender Maximaltemperatur pro Oszillation im Bereich von 526°C bis 508°C vor. Sowohl für die Heiz- wie auch die Kühlsschritte wurden 5°C/Std. veranschlagt. Durch die Wahl von ca. 526°C als Starttemperatur wurden mit Erreichen des ersten Oszillationsmaximums nur noch etwa 524°C erreicht und somit die Gefahr, die Probe ein weiteres Mal komplett zu homogenisieren, verringert. In

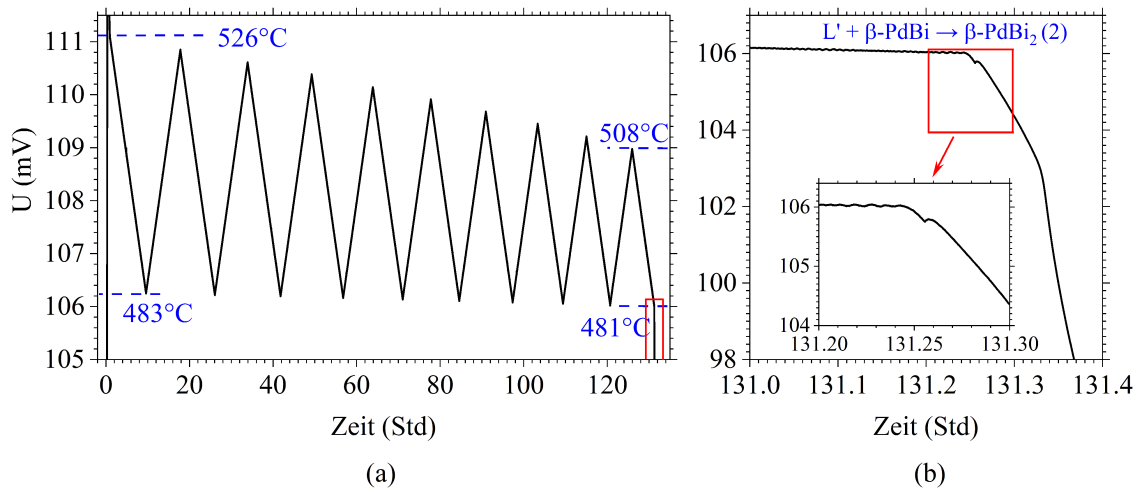


Abbildung 53: a) Oszillationsprogramm zur Keimauslese an Züchtung ASC_113
 b) Unmittelbar auf die Züchtung folgender Teil der Messspannung, welcher die Reaktion des boarderline-Peritektikums zeigt. Dieser ist ebenfalls in (a) rot markiert und vergrößert

den Plateauversuchen war nach 524°C zwar noch eine Unterkühlung zu sehen, jedoch wurde diese Temperatur auch für 8 Stunden gehalten. In Fall der Oszillationen wurde mit ihrem Erreichen sofort der Kühlschritt begonnen. Die Untergrenze der Oszillation wurde dagegen über den gesamten Prozess hinweg nur geringfügig verändert und belief sich insgesamt nur auf einen Bereich von ca. 483°C bis 481°C. Dies begründet sich aus der nahezu unmittelbar auf Anomalie 1 folgende Anomalie 2 (s. Abb. 50), was für die Untergrenze der Oszillationen nur einen geringen Spielraum lässt. Zusätzlich zum Verlauf der Messspannung während der Oszillationen ist in Abb. 53(a) auch der unmittelbare Bereich nach Ende der Oszillationen abgebildet. Dieser zeigt, dass sich direkt ans Ende der Züchtung das boarderline-Peritektikum anschließt, weshalb sich die Schmelzlösung zu keinem Zeitpunkt während der Oszillationen in festem Zustand befand.

ASC_117 Aufgrund der in diesem Fall deutlich höheren Grenze zwischen vollständiger und partieller Auflösung der β -PdBi-Phase wurden als Starttemperatur ca. 546°C veranschlagt. Mit knapp 2°C pro Oszillation wurde die Maximaltemperatur bis auf 527°C verringert. Da das boarderline-Peritektikum, sprich Reaktion 2 erst bei ca. 466°C detektiert wurde (s. Tab. 22), wurde die untere Grenze wie schon für ASC_113 nur geringfügig verändert und verlief zwischen 475°C

und 472°C. Als Heiz- und Kühlrate wurden 50°C/Std veranschlagt, um das Kristallisationsverhalten dieser Phase bei dieser Art der Züchtung sowohl für sehr hohe Raten wie auch für sehr niedrige Raten (s. ASC_113 und ASC_119) testen zu können.

In dieser Züchtung trat ein unterkühltes Signal im zweiten Kühlschritt bei 486°C auf (s. Abb. 54), welches Reaktion 1 zugeordnet werden kann. Da es im zweiten Kühlschritt auftrat bedeutet dies, dass die Schmelzlösung mit Erreichen des ersten Maximums noch einmal komplett homogenisiert wurde und dieser Schritt damit unbrauchbar war. Gleichzeitig zeigt dies jedoch auch, dass Unterkühlung auch bei im Vergleich zu den Detektionen aus Kap. 6.3.1 deutlich niedrigeren Kühlraten auftreten und in diesem Fall auch detektiert werden kann. Nach der Anomalie ist ein zweiter Ausschlag zu sehen, welcher durch die Steuerung anhand der Spannung verursacht wird. Da die Anomalie einen massiven, für die Steuerung unerwarteten Anstieg verursacht, wird kurzzeitig aufgehört, Wärme in das System einzubringen, um wieder den gewünschten Verlauf zu erreichen. Aufgrund dessen wird der lineare Verlauf kurzzeitig unterschritten, die Steuerung beginnt stärker zu heizen und übersteuert. Hierdurch wird die zweite, flachere Anomalie verursacht.

Wie die kleinen Anomalien kurz vor dem Erreichen der jeweiligen Untergrenze zeigen (in Abb. 54(c)), war dieser Bereich geringfügig zu niedrig gewählt, da diese Anomalien der Reaktion 2 zugeschrieben werden können. Die Zuordnung ist daher eindeutig, da Reaktion 2' im folgenden Aufheizen jedes Mal auszumachen ist. Der Temperaturanstieg im Aufheizen, welcher im ersten Moment kontraintuitiv ist, kann ebenfalls durch ein geringes Übersteuern der Heizung erklärt werden. Wie aus den Detektionen in Kap. 6.3.1 (s. Abb. 50(a)) hervorgeht, ist 2' sehr breit und bewirkt für die Messspannung kurzzeitig einen nahezu waagrechten Verlauf. Um diesen auszugleichen und die gewünschte Steigung aufrecht zu erhalten, muss daher während des Reaktionsprozesses stärker geheizt werden. Mit deren abruptem Ende ist der Wärmeeintrag kurzzeitig noch zu stark, die Messspannung steigt zu stark an und die Anomalien für 2' sind das Resultat. ist Somit bezeichnet die hierbei mit 2' gekennzeichnete Anomalie den Zeitpunkt, bei dem die eigentliche Reaktion gerade abgeschlossen ist. Der Einfachheit halber ist jedoch auch hier von 2' die Rede.

Der Übersichtlichkeit halber sind in Abb. 54(c) nur das dritte, fünfte, siebte und neunte lokale Minimum vergrößert dargestellt. In allen anderen war das

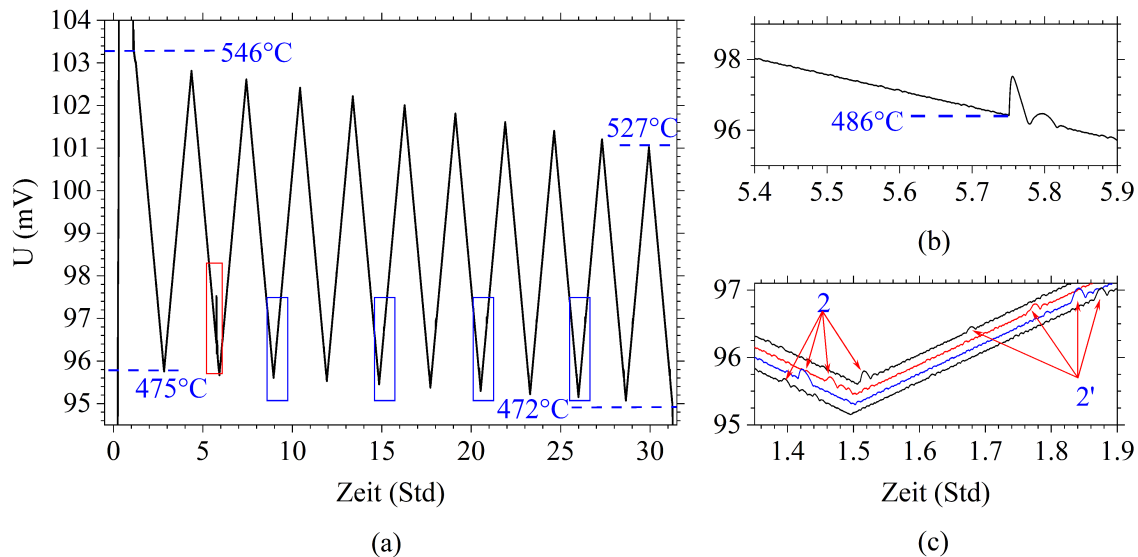


Abbildung 54: a) Oszillationsprogramm zur Keimauslese an Züchtung ASC_117
 b) Vergrößerter Bereich um die im zweiten Kühle Schritt detektierte Anomalie 1 (in Abb. (a) rot markiert).
 c) Minima der dritten, fünften, siebten und neunten Oszillation (in Abb. (a) blau markiert) zeitlich zueinander verschoben

gleiche Verhalten zu verzeichnen. Dies bedeutet, dass die Schmelzlösung in einem kleinen Bereich jeder Oszillation nicht mehr flüssig war.

ASC_119 Der Züchtungsprozess dieser Probe, für welche die letzte eindeutig unterkühlte Kristallisation nach dem Plateau bei 524°C aufgetreten ist, wurde bei eben dieser Temperatur gestartet. Da in diesem Fall schon nach dem Plateau bei 518°C die Anomalie beinahe verschwunden war, beläuft sich auch der Bereich der für die Züchtung eingestellten Maxima nur auf 524°C bis 518°C. Damit ist der von den Maxima abgedeckte Temperaturbereich in diesem Fall kleiner als jener der Minima, welcher sich von 485°C bis 475°C erstreckt. Die Heiz- und Kühlrate waren 2 °C/Std. Wenngleich dieser Prozess die niedrigste Kühlrate aufwies, so war dennoch eine Anomalie im ersten Kühle Schritt zu erkennen, welche aufgrund ihrer Temperatur von 505°C nur Reaktion 1 zugeschrieben werden kann (s. Abb. 55(b)). Die Oszillationen, welche der Anomalie unmittelbar folgen, stärker noch als jene im Spannungssignal von ASC_117, sind ebenfalls der Reaktion der Ofenheizung auf die Anomalie zuzuschreiben. Reaktion 2 bzw 2' konnte im Gegensatz zu den vorherigen Proben während der Oszillationen nicht nachgewiesen werden. Da auch direkt nach den Oszillatio-

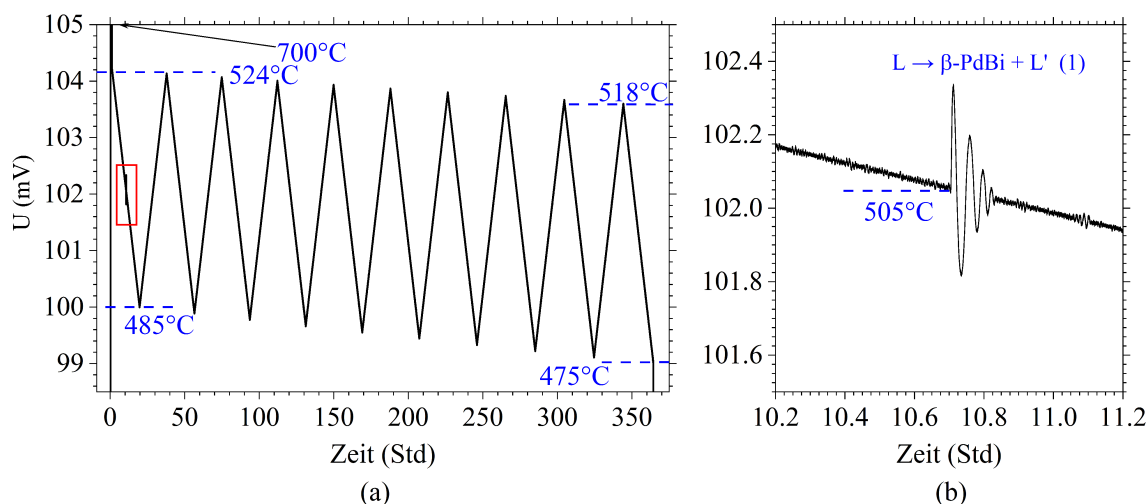


Abbildung 55: a) Oszillationsprogramm zur Keimauslese an Züchtung ASC_119
 b) Vergrößerter Bereich um die im ersten Kühlschritt detektierte Anomalie 1 (rot markiert)

nen keine Anomalie zu erkennen war, ist davon auszugehen, dass die Reaktion vergleichbar zu ASC_117 während der Oszillationen stattgefunden hat, jedoch ohne ein sichtbares Zeichen im Spannungssignal.

Resultierend zeigen die Spannungsverläufe der drei Züchtungen zum einen, dass langsames Abkühlen während eines Züchtungsprozesses ein unterkühltes Erstarren zwar verhindern kann, aber nicht muss. Der statistische Charakter der Unterkühlung sagt dies zwar voraus, jedoch zeigen die vorliegenden Ergebnisse dies noch einmal. Gerade ASC_119, welche die niedrigste Kühlrate aufwies zeigte im ersten Abkühlen trotzdem ein unterkühltes Ausfallen von $\beta\text{-PdBi}$. Im Fall einer herkömmlichen, linearen Züchtung, bei welcher der Liquidus nur einmal überschritten wird, wäre auf diese Art die Hälfte der Zeit der Züchtung verloren gewesen und die Qualität der Kristalle mit großer Wahrscheinlichkeit nicht gut. ASC_113 dagegen, welche die 2.5-fache Rate aufwies, zeigte das Phänomen überhaupt nicht. Dennoch muss die Kristallisation stattgefunden haben, da im Anschluss an die Oszillationen nur Reaktion 2, d.h. das Erstarren von PdBi_2 detektiert wurde. ASC_117 mit 50°C/Std wies trotz der für eine Züchtung hohen Kühlrate im ersten Abkühlen kein unterkühltes Signal auf, wohl jedoch im zweiten. Ob dies bedeutet, dass im ersten Verlauf gar keine Kristallisation stattgefunden hat oder $\beta\text{-PdBi}$ nicht-unterkühlt ausgefallen ist und anschließend wieder komplett aufgelöst wurde, kann nicht gesagt werden.

Weitere Bestätigung bezüglich der Anomalien in ASC_117 und ASC_119 gibt der

Zusammenhang der Züchtungen mit der Heizung des Ofens. Wie in Kap. 4.2.3 erwähnt, wird Modell I bei der zweiten Art der Heizung über definierte Pulse geheizt, deren Länge zu Beginn eingestellt und deren Zeitpunkte aufgezeichnet werden. Bezüglich der Detektionen im Aufheizen (s. Abb. 50(a)) betrug deren Abstand konstante 10 s, die Dauer eines Heizpulses waren 1200 ms. Im Gegensatz dazu wurden die Züchtungen mit Heizpulsen im Abstand von 1 s durchgeführt. Die Heizpulse von ASC_117 hatten eine Länge von 300 ms, jene von ASC_119 100 ms. Über Abgleich der Spannung mit der zum entsprechenden Zeitpunkt gewollten Spannung, um einen linearen Verlauf zu erreichen, entscheidet das Heizprogramm, ob ein Heizpuls abgegeben wird oder nicht. Ist die Spannung zu hoch, werden die Pulse ausgelassen, ist sie zu niedrig, werden Pulse abgegeben. In Abb. 56 und Abb. 57 sind erneut die Heizverläufe beider Proben abgebildet. Darunter gelegt sind die Abstände zwischen den Pulsen, d.h. die zeitliche Differenz zwischen dem aufgetragenen Puls und dem zuvor abgegebenen. Je größer der Wert, desto größer der zeitliche Abstand zum zuletzt Abgegebenen.

Betrachtet man den Gesamtverlauf beider Züchtungen in Kombination mit den Abständen der Heizpulse, so fällt in beiden Graphiken auf, dass der Abstand der Heizpulse dem Verlauf der Messspannung, d.h. der Temperatur folgt. In Kühschritten werden die auftretenden Abstände zwischen den Heizpulsen immer größer, im anschließenden Heizprozess werden sie wieder kleiner. Dieser Sachverhalt wird durch die blauen Zick-Zack-Linien in beiden Graphen verdeutlicht.

Für **ASC_117** sind auf diesem Grundverlauf aufbauend in regelmäßigen Abständen im Bereich der lokalen Minima Zeitpunkte zu erkennen, in welchen die Abstände zwischen zwei Pulsen deutlich größere Werte aufweisen. In den Abbildungen 56(b) und (c) sind insgesamt fünf dieser Bereiche vergrößert dargestellt. Abb. 56(b) zeigt den Bereich um das zweite lokale Minimum, Abb. 56(c) die Bereiche um das dritte, fünfte, siebte und neunte lokale Minimum. Diese zeigen, dass jene großen Pulsabstände in direktem Zusammenhang mit jenen Anomalien stehen, welche den Phasenübergängen innerhalb der Probe zugeordnet wurden. Sobald die jeweilige im Abkühlen Anomalie auftritt, weicht die Spannung positiv von der Sollspannung (linearer Verlauf) ab, weshalb die Pulse ausgesetzt werden. Sobald die Spannung die Sollspannung unterschritten hat, wird wieder geheizt, jedoch hat der dann auftretende Heizpuls einen äußerst großen zeitlichen Abstand zum zuletzt abgegebenen. Gleichzeitig zeigt sich, dass nur einmal nach jener Anomalie, welche Reaktion 1 zugeordnet wurde, Pulsabstände von fast 120 s aufgetreten sind (s. Abb. 56(b)). Dies

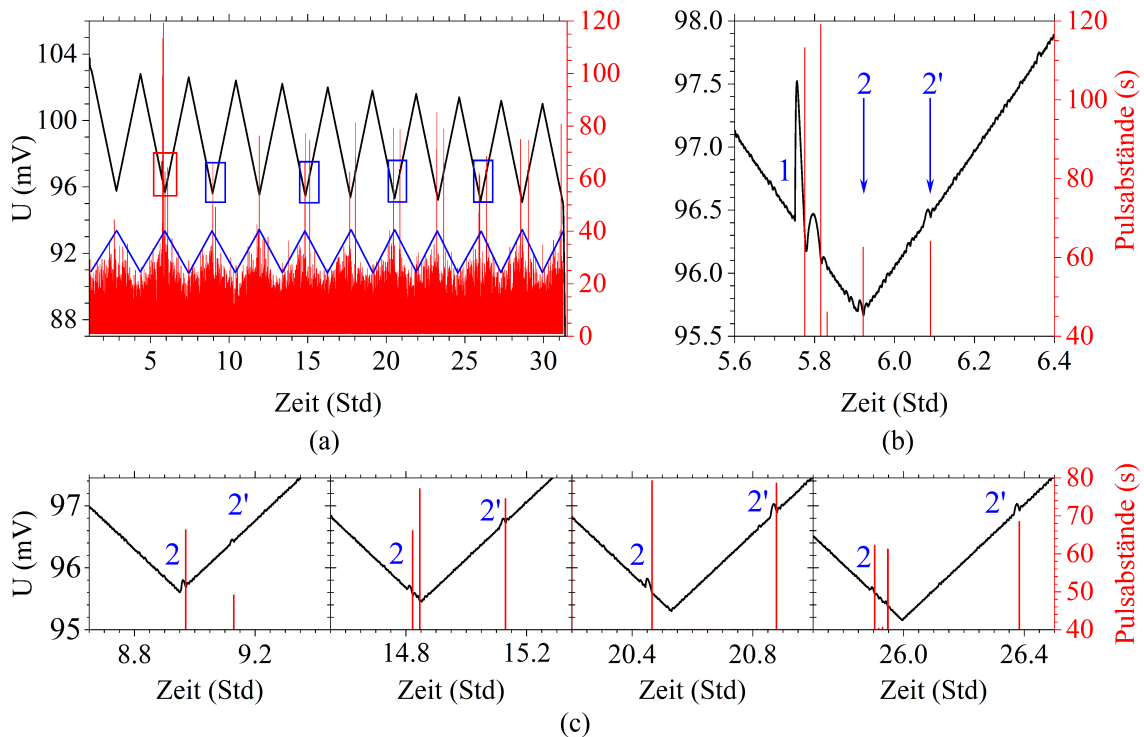


Abbildung 56: Züchtungsverlauf von Probe ASC_117 im Zusammenhang mit der gepulsten Heizung, welche als zweite Art der Heizung in Modell I verwendet wurde

a) Gesamter Verlauf mit Markierungen an den lokalen Minima, welche auch vergrößert dargestellt sind. Rot markiert ist der in (b) abgebildete Graph, blau markiert sind die in (c) abgebildeten Graphen. Die blaue Zick-Zack-Linie verdeutlicht den Grundverlauf der Werte der Heizpulsabstände im Lauf der Züchtung.

b) Vergrößerter Bereich um das zweite lokale Minimum, in welchem mit großer Wahrscheinlichkeit sowohl die Kristallisation von β -PdBi, wie auch der Start des boarderline-Peritektikums detektiert wurden

c) Vergrößerungen des dritten, fünften, siebten und neunten lokalen Minimums mit eingetragenen Zahlen 2 und 2', welche die Anomalien mit den ihnen zugeordneten Reaktionen in Verbindung bringen

betont deren Alleinstellung gegenüber jenen, welche 2 und 2' zugeordnet wurden. In deren Fall erreichen die Heizpulsabstände maximal 80 s.

Des Weiteren zeigen die auf 1 folgenden, kleinen Anomalien (gekennzeichnet mit 2 und 2'), dass vermutlich gerade mit Erreichen des zweiten lokalen Minimums Reaktion 2, also das Erstarren der Schmelzlösung begonnen hat, aufgrund des sofortigen Aufheizens jedoch unvollständig verlaufen ist. Dies wird durch die im Aufheizen aufgetretene Anomalie (gekennzeichnet mit 2') unterstrichen. Diese ist verglichen zu jenen in den folgenden lokalen Minima kleiner und tritt schon bei niedrigerer Messspannung auf (ca. 96.5 mV).

In den folgenden vergrößerten lokalen Minima (s. Abb. 56(c)) tritt die Reaktion 2' erst zwischen ca. 96.8–96.9 mV auf. Zudem ist die Anomalie in diesen Fällen größer. Beides bestärkt die Vermutung, dass die gesamte Lösung erstarrt ist, daher der Schmelzprozess anschließend länger gedauert und der Überhitzungseffekt am Ende des Schmelzprozesses stärkere Auswirkungen hatte.

ASC_119 zeigt den gleichen Grundverlauf der Pulsabstände wie er schon für **ASC_117** zu beobachten war (s. Abb. 57(a)). Im ersten Kühlschritt konnte eine Anomalie detektiert werden, welche der Kristallisation von β -PdBi zugeordnet wurde. In der Vergrößerung (s. Abb. 57(b)) zeigt sich, dass das Auftreten großer Heizpulsabstände genau zu jenen Stellen passen, in denen das Spannungssignal die Sollspannung unterschritten hat. Unter Einbezug der Länge der einzelnen Pulse von nur 100 ms im Gegensatz zu **ASC_117** erklärt sich auch die anschließende Oszillation im Spannungssignal (s. Abb. 57(b)), welche im Vergleich zu **ASC_117** weit deutlicher ausfällt. Zwar wird wie schon bei **ASC_117** mit Unterschreiten der Sollspannung wieder geheizt, jedoch hat jeder Heizpuls aufgrund der Dauer nur etwa ein Drittel der Heizleistung verglichen mit jenen für **ASC_117**. Es dauert somit länger, bis die Spannung reagiert und sich wieder dem Sollwert annähert. Bei Überschreiten des Sollwerts ist der Anstieg dann wiederum so stark, dass der lineare Sollverlauf überschritten wird. Mit jeder Oszillation werden Unter- und Überschreitung schwächer und erreichen somit wieder den Verlauf des Sollwerts.

Vergleichbare Maxima in den Pulsabständen, welche Aufschluss über Reaktion 2 und 2' hätten geben können, sind nicht zu verzeichnen. Der einzelne Maximalwert der Pulsabstände im vierten lokalen Minimum konnte mit keiner Anomalie in Verbindung gebracht werden, sein Auftreten ist daher unklar.

Neben einer deutlich präziseren Kristallzüchtung, welche mit dem hier gezeigten System grundsätzlich möglich ist, zeigt sich auch, dass das System unter realen

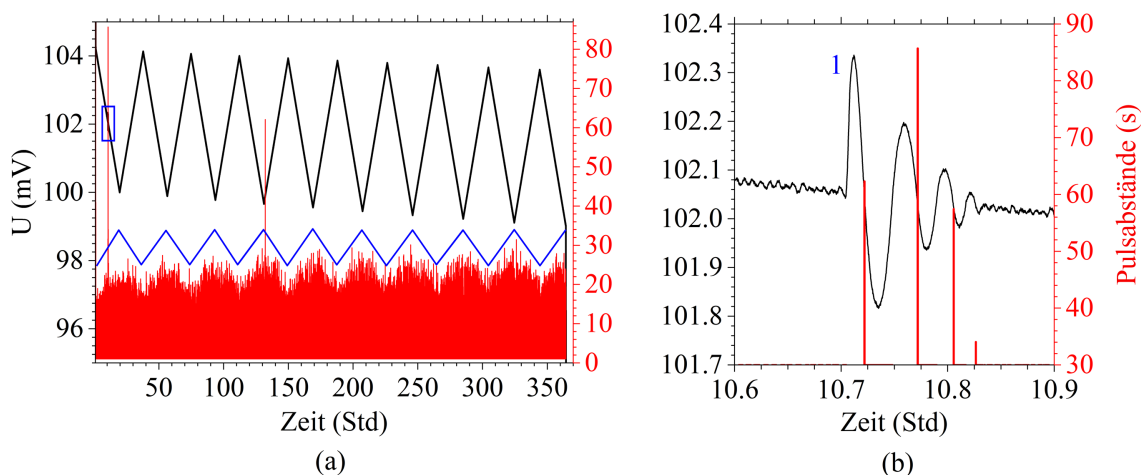


Abbildung 57: Züchtungsverlauf von Probe ASC_119 im Zusammenhang mit der gepulsten Heizung, welche als zweite Art der Heizung in Modell I verwendet wurde

a) Gesamter Verlauf, wobei die Markierung im ersten Kühschritt den in (b) vergrößert dargestellten Bereich anzeigt. Die blaue Zick-Zack-Linie verdeutlicht den Grundverlauf der Werte der Heizpulsabstände im Lauf der Züchtung.

b) Vergrößerter Bereich um Anomalie 1 im ersten Abkühlen, welcher der Kristallisation von β -PdBi zugeordnet wurde

Züchtungsbedingungen weitere Informationen zur Verfügung stellt. Wenngleich das Auflösen der zu züchtenden β -PdBi-Kristalle wie vermutet nicht nachgewiesen werden konnte (s. Kap. 6.3.2), so konnte für ASC_113 und ASC_117 eindeutig detektiert werden, in welchen Bereichen die Schmelzlösung tatsächlich flüssig war und wann nicht (mehr). Des Weiteren konnte zumindest im Abkühlen für ASC_117 und ASC_119 die Kristallisation der zu züchtenden Phase detektiert werden (Unterkühlung vorausgesetzt).

Der Zusammenhang der Heizpulse und damit der Heizleistung mit dem Züchtungsverlauf bietet darüber hinaus potentiell einen weiteren Detektionsweg, vorausgesetzt, die Messspannung, in welcher die Anomalien zu sehen sind, wird wie im bisherigen Fall zur Steuerung verwendet. Diese Form der Detektion wurde im Zuge dieser Arbeit jedoch nicht weiterverfolgt.

6.4. Schmelzflusssynthesen über 50 at.-%

Vorausgreifend auf Kap. 6.6 und die dort zu sehenden Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen an den Kristallen, hergestellt im Konzentrationsbereich unterhalb von 50 at.-% Pd, wurde auch der deutlich kleinere Bereich zwischen 50 at.-% und der eutektischen Konzentration bei ca. 58% (s. Abb. 49, grün unterlegt) zur Schmelzflusssynthese genutzt. Hierdurch sollte durch die Züchtung im Pd-reichen Bereich eine Verunreinigung der PdBi-Kristalle mit Bismut verhindert werden (s. Kap. 6.7). Es wurden zwei Proben in diesem Konzentrationsbereich zur Züchtung im Detektionssystem hergestellt, im Weiteren ASC_136 und ASC_138 genannt, welche im Verhältnis 53(Pd):47(Bi) eingewogen wurden (Einwaagen s. Tab. 23). Anders als die Proben unterhalb 50 at.-% wurden diese Proben in Modell II hergestellt. Des Weiteren wurden zwei Referenzproben, im Weiteren ASC_140 und ASC_141 hergestellt. Erstere wurde in Quarzglas versiegelt und in einem Muffelofen linear von 610°C auf 530°C mit 1°C/Std über die Liquidustemperatur abgekühlt. Letztere wurde einem identischen Programm unterzogen, jedoch in Modell II (s. Kap. 6.4.3). Es wurden keine Referenzmessung in der DTA aufgenommen.

Aufgrund eines technischen Defekts während der Züchtung an ASC_136 konnte diese nicht vollendet werden, weshalb von dieser Probe nur die Detektionen und die Plateauversuche abgebildet sind. Da sich das Unterkühlungsverhalten beider Proben trotz nominell identischer Einwaagen äußerst stark unterscheidet, sind in diesem Fall beide Detektionen separat abgebildet (s. Abb. 58 und 59).

Die Proben ASC_138, ASC_140 und ASC_141 wurden ca. 5°C oberhalb der eutektischen Temperatur für 24 Stunden gehalten und anschließend zentrifugiert.

ASC_	136	138	140	141
m _{Pd}	3.14 g	3.14 g	3.14 g	3.14 g
m _{Bi}	5.46 g	5.46 g	5.46 g	5.46 g

Tabelle 23: Einwaagen der Züchtungen ASC_136, ASC_138, ASC_140 und ASC_141; Pd: Agosi (99.95%), Bi: 5NPlus (99.999%)

6.4.1. Detektion der Phasenübergänge

ASC_136 Wie schon die Proben ASC_113, ASC_117 und ASC_119 wurde auch diese Probe einem Detektionsprogramm unterzogen, um alle auftretenden und detektierbaren Phasenübergänge aufzuzeichnen. Dieses sah ein Aufheizen auf 800°C mit einer angenommenen Anomalietemperatur von 610°C vor⁴⁶. Die Haltezeit bei 800°C betrug nach dem ersten Aufheizen 120 Minuten, in allen folgenden Verläufen 30 Minuten. Insgesamt wurde die Probe fünf Mal auf 800°C aufgeheizt. Das Abkühlen bis auf 150°C wurde ohne weitere Heizeinwirkung durchgeführt. Der Tiegel wurde mit einem 50 µm-Wolframdraht/3% Re kontaktiert. Die aufgenommenen Kurven sind in Abb. 58 zu sehen, wobei die erste Heizkurve, welche das Aufschmelzen und Reagieren der Reinelemente zeigt, nicht abgebildet ist.

Es konnten 3 Anomalien eindeutig detektiert werden, welche im Abkühlen mit 1, 2 und 3, respektive im Aufheizen mit 3', 2' und 1' gekennzeichnet sind.

1/1' Diese Anomalien werden folgender Reaktion zugeordnet:



Dennoch sind einige gravierende Unterschiede im Vergleich zur palladiumarmen Einwaage erkennbar. Zwar ist die Reaktion in beiden Fällen unterkühlt, jedoch fällt die Unterkühlung in diesem Fall deutlich stärker aus. So ist im Fall dieser Einwaage eine Liquidustemperatur von etwa 613°C zu erwarten, welche mit einem durchschnittlichen Wert für T_1 von 546°C um etwa 67°C unterschritten wird. Ebenso fällt der rapide Anstieg ΔT_{\uparrow}^1 mit durchschnittlich 32°C äußerst groß aus. Dieser ist so schnell und stark, dass der durchschnittliche Wert der Maximaldifferenz ΔT_{Max}^1 nur um ca. 1°C größer ist. Auffällig ist zudem, dass angesichts der starken Unterkühlung dennoch nur eine geringe Schwankung der Werte von T_1 um etwa $\pm 4^\circ\text{C}$ zu verzeichnen ist.

Im Aufheizen ist der Gegenpart von Anomalie 1 zu verzeichnen. Dabei ist zu beachten, dass die Anomalie, welche im Aufheizen mit 1' gekennzeichnet ist, nicht den Start, sondern das Ende des Lösungsprozesses darstellt. Grund für diese Annahme ist deren Temperatur von 619°C. Dieser Wert

⁴⁶Heizplateaus: 85°C – 235°C – 385°C – 535°C – 685°C (– 835°C)

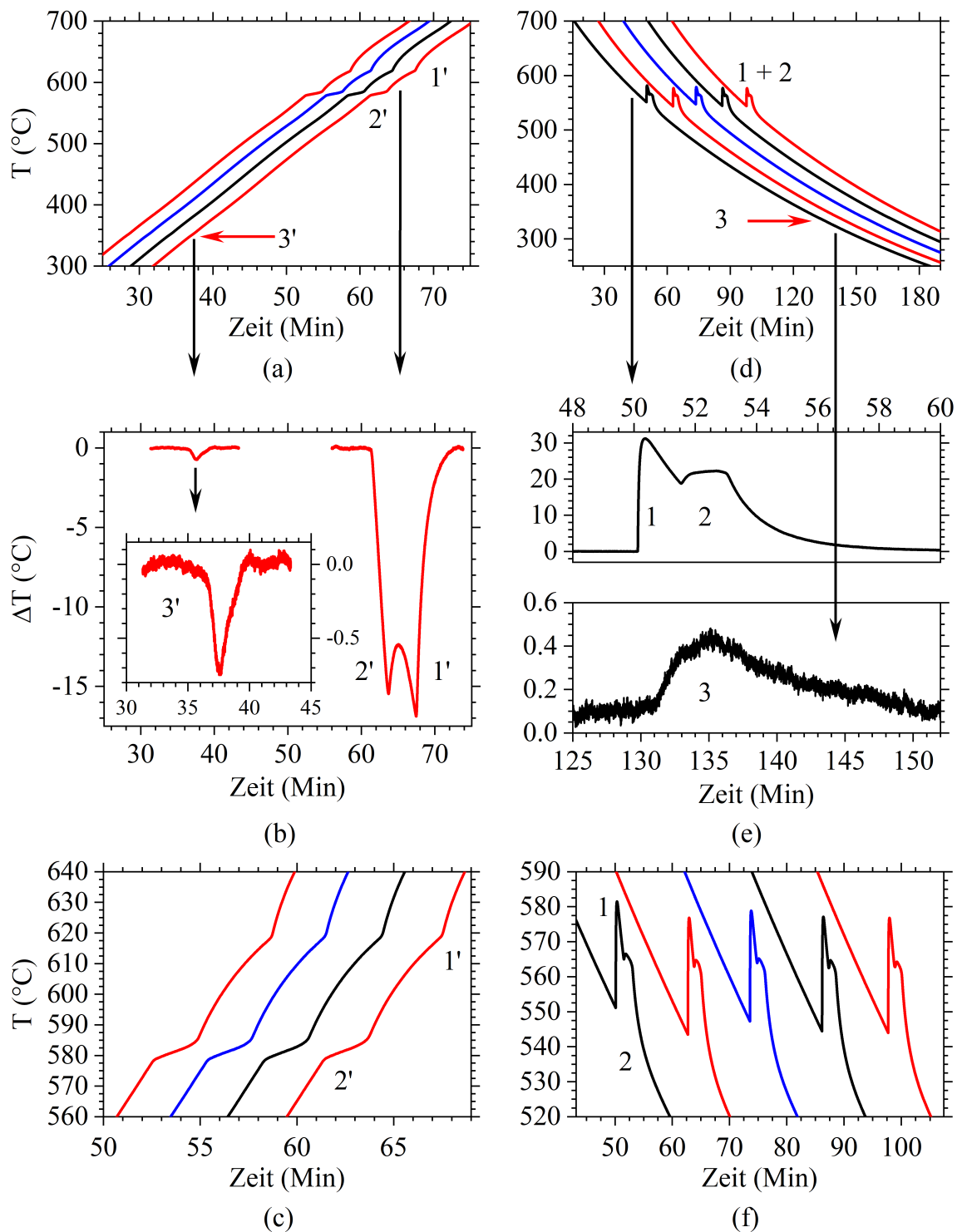


Tabelle 24(a)

	T_1	ΔT_{\uparrow}^1	ΔT_{Max}^1	T_2	ΔT_{\uparrow}^2	ΔT_{Max}^2	A_{1+2}	T_3	ΔT_{Max}^3	A_3
1	551	30.4	31.3	565	1.6	22.3	97.7	342	0.34	2.3
2	543	33.4	34.1	563	1.8	26.8	97.9	341	0.29	1.8
3	547	31.6	32.5	564	1.2	23.9	96.5	342	0.35	2.8
4	544	32.7	33.6	562	2.2	25.7	96.5	340	0.32	2.5
5	544	32.9	33.7	563	1.5	25.9	96.7	340	0.26	1.9
∅	546	32	33	563	1.7	24.9	97.1	341	0.31	2.3

Tabelle 24(b)

	$T_{3'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{3'}$	$A_{3'}$	$T_{2'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{2'}$	$T_{1'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{1'}$	$A_{1'+2'}$
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	343	0.7	0.94	578	15.5	619	17.1	91.6
3	344	0.7	0.98	578	15.2	619	16.6	88.8
4	344	0.7	0.94	578	15.3	619	16.7	89.6
5	344	0.7	1.07	578	15.4	619	16.7	90.5
∅	344	0.7	0.98	578	15.3	619	16.8	90.1

Tabelle 24: Daten sämtlicher Anomalien des PdBi-Systems in Züchtung ASC_136 gemessen in Modell II. Alle Temperaturwerte in °C, die nominelle Einheit der Flächen A_{1+2} usw. sind °C·Min.

a) Werte der Abkühlverläufe. Mit A_{1+2} sind in diesem Fall die kombinierten Flächen der Anomalien 1 und 2 gemeint, da diese ineinander übergehen.

b) Werte der Heizverläufe. Mit $A_{1'+2'}$ sind die kombinierten Flächen der Anomalien 1' und 2' gemeint

passt eher zum Schmelzpunkt des Dystektikums im Verhältnis 50:50 (s. Abb. 49). Es kann angenommen werden, dass aufgrund der Nähe der Einwaage zum Verhältnis 1:1, der hohen Heizrate und dem äußerst kleinen Temperaturbereich zwischen eutektischer Temperatur bis hin zum Überschreiten der Liquidustemperatur der Lösungsprozess der β -PdBi-Phase nicht vollständig ist. Mit Erreichen von 618°C ist eine Lösung von β -PdBi nicht länger nötig, da der Schmelzpunkt der Phase erreicht ist. Der Bereich zwischen Anomalie 2' und 1' besteht somit aus einem Lösungsprozess, welcher dem schnellen Aufheizen nicht folgen kann, weshalb mit Erreichen des Schmelzpunkts noch binäre Phase vorhanden ist und der Lösungsprozess mit deren Aufschmelzen abrupt beendet wird.

- 2/2'** Anomalie 2 schließt sich unmittelbar an Anomalie 1 an und bezeichnet das Erstarren des Eutektikums nach folgender Reaktion:

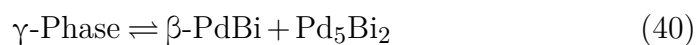


Diese findet nicht statt, bevor β -PdBi ausgefallen ist und liegt anschließend in der Flanke von Anomalie 1 bei einer durchschnittlichen Temperatur von 563°C. ΔT_{\uparrow}^2 und ΔT_{Max}^2 geben den Anstieg von Anomalie 2 in der Flanke von 1 und den Maximalabstand zur Nulllinie an, welche jedoch ebenfalls stark von Anomalie 1 beeinflusst sind.

Im Aufheizen ist Anomalie 2' als Gegenpart bei durchweg 578°C zu finden, was 6°C unterhalb der erwarteten 584°C liegt. Ob dies auf einen Messfehler seitens der hiesigen Daten oder des Phasendiagramms zurückzuführen ist, bleibt unklar. Anhand der durchschnittlichen Temperatur von 563°C im Abkühlen ergibt sich eine Unterkühlung von ca. 15°C.

Die Fläche $A_{1'+2'}$ beider Anomalien beläuft sich durchschnittlich auf 90.1°C·Min und liegt damit etwa 7% unterhalb ihres Gegenparts im Abkühlen, ist jedoch immer noch vergleichbar.

- 3/3'** Diese Anomalie wird einer bislang noch nicht detektierten eutektoiden Reaktion (s. Kap. 2.1.3) zugeordnet und bezieht sich auf die Festkörperreaktion zwischen der γ -Phase auf der einen und β -PdBi und Bi_2Pd_5 auf der anderen Seite:



Diese Reaktion beschreibt den Zerfall der γ -Phase zu β -PdBi und Pd_5Bi_2 im Abkühlen bzw. die Reaktion Letzterer im Aufheizen. Die Anomalie ist so klein, dass sie sowohl im Abkühlen, wie im Aufheizen im direkten Temperaturverlauf kaum zu sehen ist. Erst der Abzug des Untergrunds bringt sie deutlicher hervor. Im Abkühlen tritt der Zerfall der γ -Phase bei durchschnittlich 341°C auf, die entsprechende Reaktion von β -PdBi und Pd_5Bi_2 im Aufheizen bei etwa 344°C . Diese Temperaturen passen zur vagen Temperaturangabe des Phasendiagramms von $<400^\circ\text{C}$. Zwar liegen die Flächen beider Anomalien in vergleichbarer Größenordnung, weichen jedoch verhältnismäßig stark voneinander ab. Grund hierfür ist primär, dass diese Anomalien schon im Bereich der natürlichen Schwankungen des Untergrunds liegen und dadurch gerade im Abkühlen die Bestimmung von Beginn und Ende der Anomalie stark fehlerbehaftet ist.

Grundsätzlich erweitert die Detektion dieser Festkörperreaktion das Spektrum der detektierbaren Reaktionen erneut.

ASC_138 Das Detektionsprogramm dieser Probe war identisch zu ASC_136 mit dem Unterschied, dass irrtümlich eine angenommene Anomalietemperatur von 500°C eingestellt wurde ⁴⁷. Aufgrund dessen konnte der Abzug des Untergrunds der zusammenhängenden Anomalien 1'+2' (s. Abb. 59) nur fehlerbehaftet durchgeführt werden, was jedoch aufgrund der Größe der Anomalien nicht allzu stark ins Gewicht fällt.

Auch der Tiegel dieser Probe wurde mit einem $50\text{ }\mu\text{m}$ -Wolframdraht/3% Re kontaktiert. Die aufgenommenen Kurven sind in Abb. 59 zu sehen, wobei die erste Heizkurve, welche das Aufschmelzen und Reagieren der Reinelemente zeigt, erneut nicht abgebildet ist. Die Zuordnung der Anomalien zu den Reaktionen ist identisch zu ASC_136 ($1,2,3 \leftrightarrow 1', 2', 3'$). Den ausschlaggebenden Unterschied macht im Vergleich das Unterkühlungsverhalten von Reaktion 1 (s. Tab. 25). Während für ASC_136 bez. T_1 ein durchschnittlicher Wert von 546°C zu verzeichnen war, beläuft sich jener in diesem Fall auf 581°C . Dies ist dahingehend bemerkenswert, dass die Einwaage beider Proben sowohl bezüglich der Gesamtmenge wie auch des Einwaagenverhältnisses so identisch wie möglich gehalten wurden.

Aufschluss über mögliche Unterschiede geben die Werte beider Proben für A_{1+2} und A_3 im Vergleich (s. Tab. 24 und 25). So liegt jener von ASC_138

⁴⁷Heizplateaus: $155^\circ\text{C} - 275^\circ\text{C} - 425^\circ\text{C} - 575^\circ\text{C} - 725^\circ\text{C} (-875^\circ\text{C})$

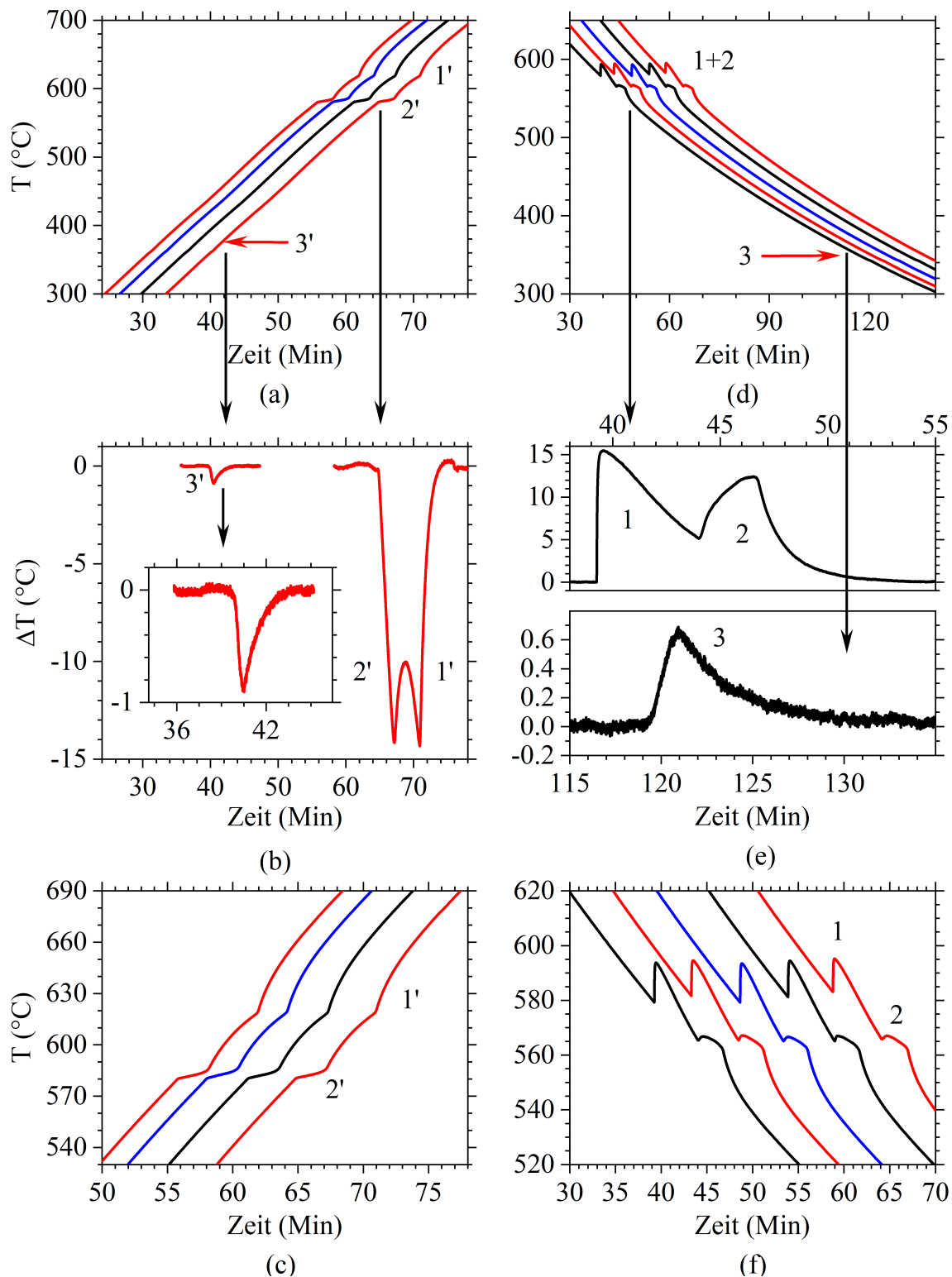


Abbildung 59: Detektion aller auftretenden Phasenübergänge in ASC_138, aufgenommen in Modell II.

a) Aufheizkurve 2-5 (Nr. 1 zeigt die Reaktion der Reinelemente und fehlt bewusst), b) Bereiche um Anomalie 3' sowie 2' und 1' der fünften Kurve

c) Vergrößerter Bereich um Anomalie 1' und 2'

d) Abkühlkurven 1-5, e) Anomalien 1+2 sowie Anomalie 3 der ersten Kurve nach Abzug des Untergrunds

f) Vergrößerter Bereich um die Anomalien 1 und 2

Die zugehörigen Temperaturen sind in Tab. 25 aufgelistet

Tabelle 25(a)

	T_1	ΔT_{\uparrow}^1	ΔT_{Max}^1	T_2	ΔT_{\uparrow}^2	ΔT_{Max}^2	A_{1+2}	T_3	ΔT_{Max}^3	A_3
1	579	14.4	15.5	565	1.4	12.4	94.1	345	0.67	3.2
2	582	12.8	14.1	563	1.7	12.3	93.3	345	0.65	3.1
3	579	14.2	15.3	564	1.5	12.5	93.2	345	0.6	3.1
4	581	13.2	14.4	562	1.9	12.2	92.8	345	0.67	3.7
5	583	12.1	13.3	566	1.3	12.2	94.1	345	0.63	3.7
∅	581	13.3	14.5	563	1.6	12.3	93.5	345	0.64	3.4

Tabelle 25(b)

	$T_{3'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{3'}$	$A_{3'}$	$T_{2'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{2'}$	$T_{1'}$	$\Delta T_{\text{Max}}^{1'}$	$A_{1'+2'}$
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	355	0.81	—	580	13.9	619	14.1	—
3	355	0.9	—	580	13.9	619	14	—
4	355	0.8	—	580	13.8	619	14	—
5	355	0.85	—	580	13.9	619	14.1	—
∅	355	0.84	—	580	13.9	619	14.1	—

Tabelle 25: Daten sämtlicher Anomalien des PdBi-Systems in Züchtung ASC_138 gemessen in Modell II. Alle Temperaturwerte in °C, die nominelle Einheit der Flächen A_{1+2} usw. sind °C·Min.

a) Werte der Abkühlverläufe. Die Werte für T_1 sind hierbei rot markiert, da sie sich derart stark von jenen, welche in ASC_136 gemessen wurden, unterscheiden

b) Werte der Heizverläufe. $A_{1'+2'}$ ist bewusst leer, da der Abzug des Untergrunds aufgrund der falsch platzierten Heizplateaus für diesen Wert zu stark fehlerbehaftet war.

mit $93.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{Min}$ knapp unter jenem von ASC_136, während der Wert für A_3 mit $3.4^{\circ}\text{C}\cdot\text{Min}$ leicht größer ist verglichen mit ASC_136. Dies könnte bedeuten, dass die Zusammensetzung für ASC_138 einen geringfügig höheren Pd-Anteil aufwies. Dieser hätte wiederum einen leicht höheren Anteil des Eutektikums an der gesamten Schmelzlösung, damit eine größere Gesamtmenge der γ -Phase und damit den leicht größeren Wert für A_3 zur Folge.

6.4.2. Plateauversuche

ASC_136 Der geringe Bereich zwischen Eutektikum und Liquidustemperatur, sowie die Unterkühlung von Reaktion 1 machte auch in diesem Fall einen der Züchtung vorausgehenden Vorversuch dieser Probe notwendig, vergleichbar zu jenen Proben unterhalb von 50 at.-% Pd. Diese sahen für ASC_136 ein komplettes Aufschmelzen der Probe bei 800°C für 30 Minuten vor mit anschließendem Abkühlen ohne Heizeinwirkung auf 614°C und anschließend weiter auf 530°C . Mit Erreichen von 530°C wurde mit $10^{\circ}\text{C}/\text{Std}$ auf 613°C aufgeheizt. Mit jedem Schritt wurde die Maximaltemperatur um 1°C verringert (614°C , 613°C , 612°C usw.), die Minimaltemperatur dagegen um 2°C (530°C , 528°C usw.). Im Gegensatz zu den Plateauversuchen an den Proben ASC_113, ASC_117 und ASC_119 war in diesem Fall keine Haltezeit bei der jeweiligen Plateautemperatur vorgesehen. Der Grund hierfür liegt in der zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Programmierung von Modell II, welche keine Heizrate von $120^{\circ}\text{C}/\text{Std}$, sondern maximal ca. $20^{\circ}\text{C}/\text{Std}$ basierend auf Pulsheizung zuließ. Niedrigere Heizraten hätten einen zu langen Heizprozess vor den eigentlichen Plateaus zur Folge gehabt und wären damit neben den Plateaus selbst nicht vernachlässigbar in ihrem Einfluss auf den Lösungsprozess der binären Phase gewesen. Somit wurde auf ein konstantes Halten der Temperatur beim jeweiligen Plateau verzichtet und stattdessen mit einer niedrigen, den anschließenden Züchtungsprozessen entsprechenden Heizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{Std}$ gearbeitet. Auf diese Weise sollten die Heizprozesse der Plateauversuche bereits jenen unter Züchtungsbedingungen entsprechen.

Einen weiteren Unterschied stellt die Steuerung dar, da für diese Versuche, anders als für die Proben aus Modell I mit der Temperatur von T1 gesteuert wurde, nicht mit der Messspannung. Dennoch sind in Abb. 60 die Spannungsverläufe in Volt, nicht in $^{\circ}\text{C}$ abgebildet. Abb. 60(b) zeigt hierbei alle Kühlverläufe mit klar unterkühltem Ausfallen der β -PdBi-Phase, Abb. 60(c) jene, bei

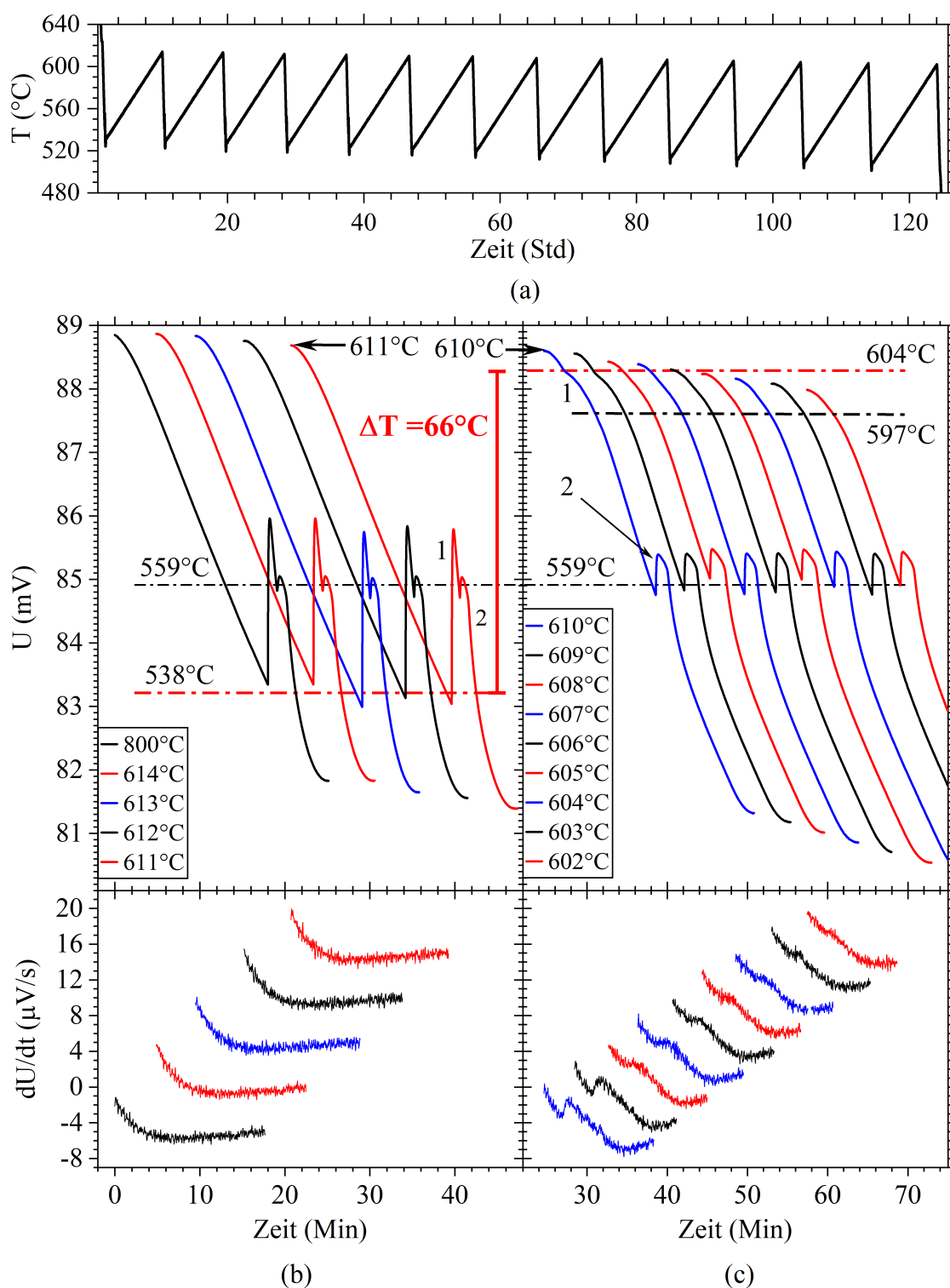


Abbildung 60: Plateauversuche an Probe ASC_136

- a) Temperaturverlauf im Bereich der Plateauversuche mit schrittweise sinkender Maximaltemperatur
- b) Abkühlverläufe mit klar unterkühlter Anomalie 1, darunter die Ableitungen der Kurven von Anfang bis vor das Auftreten von Anomalie 2
- c) Abkühlverläufe mit Anomalie 1 in unterdrückter Unterkühlung, darunter die Ableitungen der Kurven von Anfang bis vor das Auftreten von Anomalie 2

welchen sich Anomalie 1 verändert hat. Dabei fällt auf, dass die Unterkühlung mit $T_1 = 538^\circ\text{C}$ durchschnittlich sogar noch stärker ist als im Fall der Detektionen in Abb. 58 mit 546°C .

Der Unterschied zwischen auftretender und unterdrückter Unterkühlung fällt hierbei äußerst drastisch aus. Während mit Erreichen einer Maximaltemperatur von 611°C noch eine äußerst stark unterkühlte Kristallisation bei 538°C auftritt, weicht dieses Verhalten nach einer Maximaltemperatur von 610°C einem Knick im Abkühlen bei ca. 604°C . Die Kristallisationstemperatur und das damit verbundene Kristallisationsverhalten von $\beta\text{-PdBi}$ verändert sich somit allein aufgrund eines Unterschieds der Maximaltemperatur von nur 1°C um 66°C !

Die Liquidustemperatur dieser Probe kann daher mit ca. 610.5°C beziffert werden. Mit Abnahme der Maximaltemperatur ausgehend von 610°C nimmt zum einen die Stärke von Anomalie 1, wie auch die Temperatur ihres Einsetzens bis auf 597°C ab. Dennoch ist sie in allen Fällen nachweisbar, was auch unter Betrachtung der Ableitungen deutlich wird. In Abb. 60(b) sind die Ableitungen bis vor Erreichen von Anomalie 1 abgebildet, Abb. 60(c) bis vor Erreichen von Anomalie 2. Während in Ersterem ein stetiger Verlauf der Ableitung zu sehen ist, zeigen Letztere durchweg eine Anomalie, welche kontinuierlich abnimmt, jedoch auch nach 602°C noch nachweisbar ist. Dies zeigt, wie die freiwerdende latente Wärme immer geringer wird, da die erstarrende Menge an fester Phase immer weiter abnimmt.

Darüber hinaus wird deutlich, dass die eutektische Reaktion, d.h. Reaktion 2 zwar bis zum Ausfallen von $\beta\text{-PdBi}$ unterdrückt wird, jedoch in deren Flanke bei der gleichen Temperatur auftritt wie im Fall einer vorher unterdrückten Unterkühlung von $\beta\text{-PdBi}$. So tritt die zugehörige Anomalie sowohl in Abb. 60(a), wie auch in Abb. 60(b) bei etwa 559°C auf.

ASC_138 Diese Probe wurde einem zu ASC_136 nahezu identischen Programm unterzogen, wobei das erste lokale Maximum des Temperaturverlaufs aufgrund der Ergebnisse von ASC_136 bei 610°C und nicht bei 614°C lag. Alle weiteren Parameter waren zu ASC_136 identisch. Wie aus den Kühlkurven aus Abb. 61 ersichtlich, liegt die Temperaturgrenze, nach welcher die unterkühlte Kristallisation einer unterdrückten Unterkühlung weicht, zwischen 609°C und 608°C . Die Liquidustemperatur kann daher mit ca. 608.5°C beziffert werden. Der damit um ca. 2°C leicht verringerte Wert verglichen mit ASC_136 bestärkt die

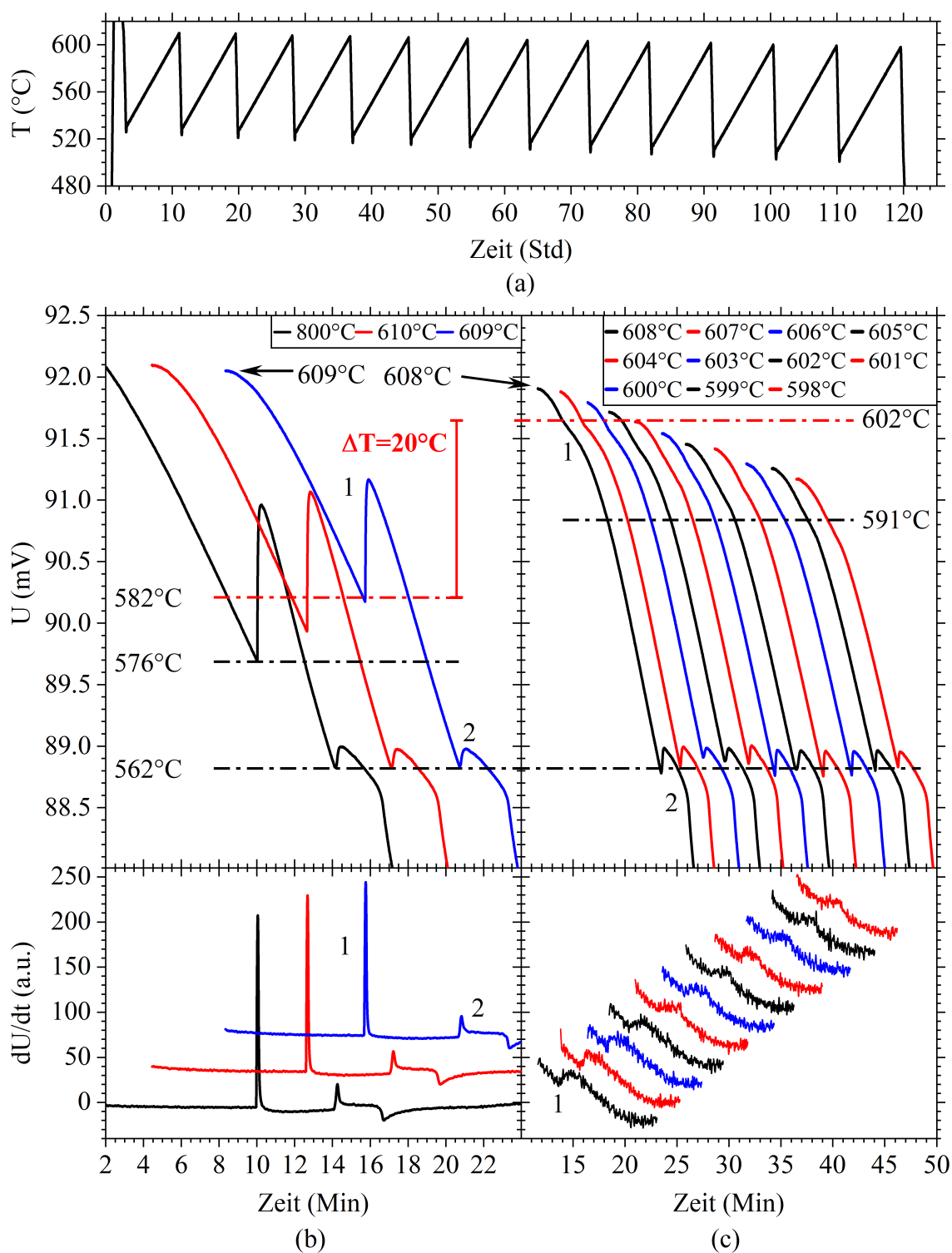


Abbildung 61: Plateauversuche an Probe ASC_138.

- a) Temperaturverlauf im Bereich der Plateauversuche mit schrittweise sinkender Maximaltemperatur
- b) Abkühlverläufe mit klar unterkühlter Anomalie 1, darunter die Ableitungen der Kurven für den gesamten jeweils abgebildeten Bereich der darüber abgebildeten Graphen
- c) Abkühlverläufe mit Anomalie 1 bei unterdrückter Unterkühlung, darunter die Ableitungen der Kurven vom Anfang des Abkühlens bis vor Anomalie 2

Annahme, dass der Pd-Gehalt in ASC_138 geringfügig größer war, da die Liquidustemperatur für diesen Konzentrationsbereich mit steigendem Pd-Gehalt ebenfalls sinkt.

Während des Abkühlens nach 608°C tritt Reaktion 1 wie schon bei ASC_136 nicht mehr mit einem starken Temperaturanstieg, sondern in Form eines leichten Knicks der Kühlkurve bei ca. 602°C auf. In diesem Fall hat die Verringerung der Maximaltemperatur von 1°C eine Differenz der Kristallisationstemperatur von 20°C zur Folge, ausgehend von der letzten unterkühlten Kristallisation nach einer Maximaltemperatur von 609°C. Der Knick in der Kühlkurve verschiebt sich mit sinkender Maximaltemperatur bis auf 591°C, während die Stärke der Anomalie ebenfalls abnimmt. Dies wird ebenso deutlich anhand der Ableitungen in Abb. 61(c). Reaktion 2 dagegen zeigt erneut nur eine geringe Schwankung der Temperatur und liegt nahezu konstant bei 562°C, ungeachtet einer auftretenden oder unterdrückten Unterkühlung der Reaktion zuvor.

6.4.3. Züchtung

ASC_138 Die Züchtung an ASC_136 konnte aufgrund eines technischen Defekts nicht vollendet werden, weshalb hier nur die Züchtung an ASC_138 zu sehen ist. Das Züchtungsprogramm sah ein Aufschmelzen bei 800°C für 30 Minuten mit anschließendem Abkühlen auf 608°C vor. Mit Erreichen dieser Temperatur wurde mit 10°C/Std auf 570°C abgekühlt. Anschließend wurde mit 10°C/Std auf 607°C aufgeheizt. Diese Prozedur wurde wiederholt, wobei mit jedem Kühlschritt die Minimaltemperatur um 0.4°C erniedrigt wurde (\Rightarrow 568°C, 567.6°C, 567.2°C usw.), die Maximaltemperatur mit jedem Heizschritt um 1°C (\Rightarrow 608°C, 607°C, 606°C usw.). Mit Erreichen bzw. Unterschreiten von 565°C wurde die Temperaturosillation beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt.

In Abb. 62(a) ist das Züchtungsprogramm im Bereich der Temperaturosillationen zu sehen. In Abb. 62(b) sind alle Kühlverläufe und in Abb. 62(c) alle Heizverläufe zeitlich zueinander verschoben abgebildet. Im ersten Kühlschritt, welcher direkt auf die Homogenisierung bei 800°C folgt, ist erneut eine unterkühlte Kristallisation zu sehen, in diesem Fall bei ca. 582°C. Das Eutektikum erstarrt, anders als im schnellen Abkühlen schon zwischen 568°C und 569°C. Der Schmelzprozess findet dagegen bei ca. 572°C statt, was eine nur geringe Unterkühlung von 2–3°C bedeutet.

Während sich die Anomalie der unterkühlten Kristallisation der binären Phase

bei 582°C vergleichbar zur entsprechenden Anomalie in Züchtung ASC_117 verhält (vgl. Abb. 54(b) und Abb. 56(b)), ist das Eutektikum deutlicher verglichen mit den Züchtungen an ASC_117 und ASC_119. Dies hängt mit der bereits erwähnten Steuerung anhand von T1 zusammen. Da die Anomalie der binären Phase, wenngleich schwächer, auch im Temperatursignal von T1 zu sehen ist (nicht abgebildet), verhält sich auch die Heizung vergleichbar zu einer Steuerung anhand der Messspannung. Mit Einsetzen des starken Anstiegs aufgrund der Kristallisation setzen die Heizpulse aus, bis die gewünschte Temperatur des linearen Kühlverlaufs nach Erreichen des Maximums und dem folgenden, starken Temperaturabfall wieder erreicht ist. Dies hat ebenfalls ein geringfügiges Unterschreiten des Kühlverlaufs zur Folge, welches mit Wiedereinsetzen der Heizpulse rasch ausgeglichen wird. Im Fall des Eutektikums ist dessen Anomalie im Signal von T1 weder im Abkühlen noch im Aufheizen auszumachen, weshalb auch die Heizung nicht darauf reagiert. Dies hat zur Folge, dass die Anomalie des Eutektikums weder im Abkühlen noch im Aufheizen durch die Heizung ausgeglichen wird und sich vergleichbar zu den Heizverläufen in Abb. 59(a) verhält.

ASC_141 Für diese Probe wurden ebenfalls Heiz- und Kühlkurven aufgenommen, vergleichbar zu Abb. 59), welche die Liquidusanomalie im Abkühlen zwischen 587° und 594°C zeigten. Das Eutektikum wurde durchweg bei ca. 566° detektiert. Aufgrund der Kontaktierung des Tiegels wurde in diesem Fall auch der lineare Kühlverlauf aufgenommen (im Gegensatz zu ASC_123 und ASC_124), weshalb das Verhalten bei linearem Abkühlen in diesem Fall auch gezeigt werden kann. Das Programm sah, wie bereits erwähnt, eine Homogenisierung bei 800°C mit anschließendem schnellem Abkühlen auf 610°C vor. Anschließend wurde mit einer Kühlrate von 1°C/Std auf 530°C die Liquidustemperatur und die eutektische Temperatur überschritten, gefolgt von einem schnellen Abkühlen auf Raumtemperatur. Dieser Prozess ist in Abb. 63 zu sehen. Wie schon im ersten Kühlverlauf von Züchtung ASC_138 (s. Abb. 62) ist ein starker Anstieg innerhalb des Spannungssignals zu erkennen, in diesem Fall jedoch schon bei einer Temperatur von 590°C. Das Maximum der Anomalie ist dabei schon nach ca. 14 Sekunden erreicht, der lineare Grundverlauf nach etwa 6 Minuten. Auch für das Eutektikum ist eine kleine Anomalie bei 572°C zu erkennen. Daraus folgt ein effektiver Bereich der Kristallzüchtung von 18°C bzw. eine Zeit von 18 Stunden zwischen Beginn und Ende der Kristallisation.

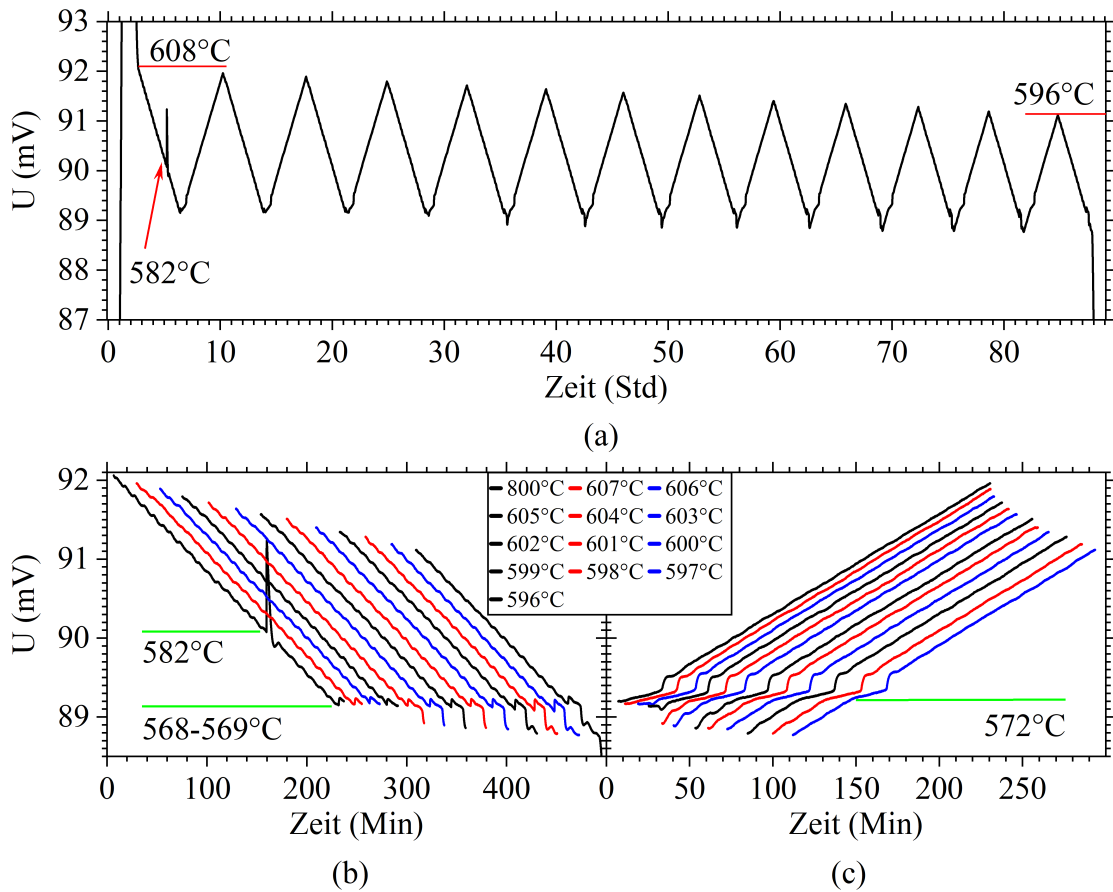


Abbildung 62: Züchtungsprozess an ASC_138

a) Züchtungsverlauf im Bereich der Temperaturosillationen
 b) Abkühlverläufe und c) Heizverläufe

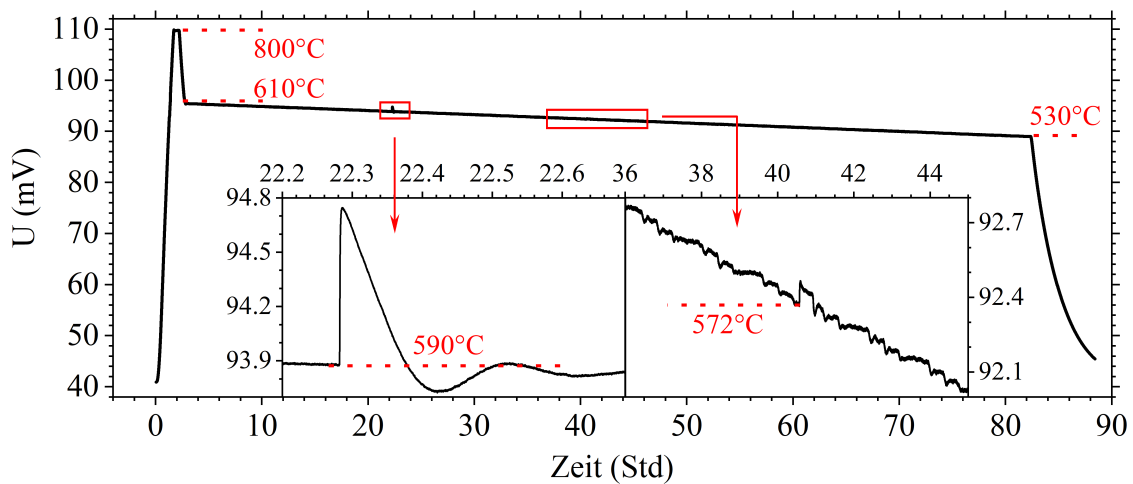


Abbildung 63: Züchtungsprozess an ASC_141 mit eingefügter Vergrößerung um die Liquidusanomalie und die Eutektikumsanomalie

Die starke Anomalie im Fall von ASC_141 bei 590°C zeigt, dass der Kristallisationsbeginn selbst bei einer Kühlrate von nur 1°C/Std keinerlei Unterschied zu durchschnittlich 590°C im schnellen Abkühlen der Vorversuche ausmacht. Somit ist der Grad der Unterkühlung zumindest in diesem Fall nahezu unabhängig von der Kühlrate, da diese sowohl für ASC_138 wie auch ASC_141 ausgehend von einer homogenen Schmelzlösung keinen nennenswerten Unterschied zwischen maximal möglicher Kühlrate (Vorversuche) auf der einen, wie auch einer Züchtung mit 10°C/Std (ASC_138) bzw. 1°C/Std (ASC_141) auf der anderen Seite aufweist. Stärkeren Einfluss scheinen dagegen schon leichte Unterschiede der Einwaage zu haben. Trotz eines nominell identischen Verhältnisses von 53(Pd):47(Bi) belief sich die Kristallisationstemperatur im Fall von ASC_136 auf minimal 538°C (s. Abb. 60), im Fall von ASC_138 auf minimal 576°C und für ASC_141 auf minimal 587°C. Für ASC_136 und ASC_138, bei welchen eine Liquidustemperatur von 610.5°C und 608.5°C ermittelt werden konnte, bedeutet dies einen Unterschied der maximalen Unterkühlung von 72.5°C zu 32,5°C. Unter der Annahme einer Liquidustemperatur von 608°C für ASC_141 liegt diese dagegen nur noch bei 21°C. Da die Proben in allen Fällen identisch kontaktiert, eingebaut und gemessen waren und ausschließlich frische, vorher unbenutzte Tiegel verwendet wurden, sind minimale Abweichungen des Verhältnisses trotz größter Sorgfalt die beste Erklärung.

6.5. Kristalle im Vergleich

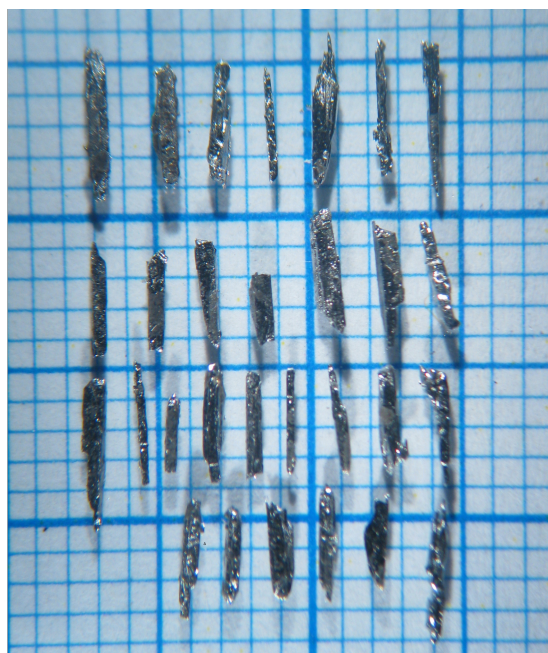
6.5.1. Schmelzflusssynthesen unter 50 at.-%

Keimauslese Nach den Züchtungen wurden die in den Schmelzlösungen entstandenen Kristalle miteinander verglichen. Wie aus Kap. 6.3.3 hervorgeht, war die grundlegende Herangehensweise bei allen Proben gleich, auch wenn ASC_117 eine deutlich höhere Starttemperatur verglichen mit ASC_113 und ASC_119 aufwies. Der Hauptunterschied der Proben ASC_113, ASC_117 und ASC_119 liegt somit in den veranschlagten Heiz- und Kühlraten von 2, 5 und 50°C/Std. Die resultierenden Kristalle der drei Proben sind in Abb. 64 zu sehen. Diese zeigen zum einen, dass selbst mit einer Kühlrate von 50°C/Std mit einer Länge mehrerer Millimeter und bis zu einem Millimeter Dicke gezogen werden können. Zum anderen zeigen die Kristalle, wie die sinkende Kühlrate zum einen die Dicke, als auch die Länge der Kristalle beeinflusst. So sind die Kristalle aus ASC_113 augenscheinlich dicker wie jene aus ASC_117 und jene aus ASC_119 wiederum dicker und länger im Vergleich zu den anderen Proben. Aus allen Kristallsammlungen wurden mehrere Kristalle entnommen und untersucht. Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf magnetischen Eigenschaften, insbesondere den auftretenden dHvA-Oszillationen (s. Kap. 2.3). In Bild c) dieser Abbildung ist die Probe ASC_119_a rot markiert. An dieser wurden detaillierte Messungen der dHvA-Oszillationen durchgeführt, zu sehen in s. Kap. 6.6.

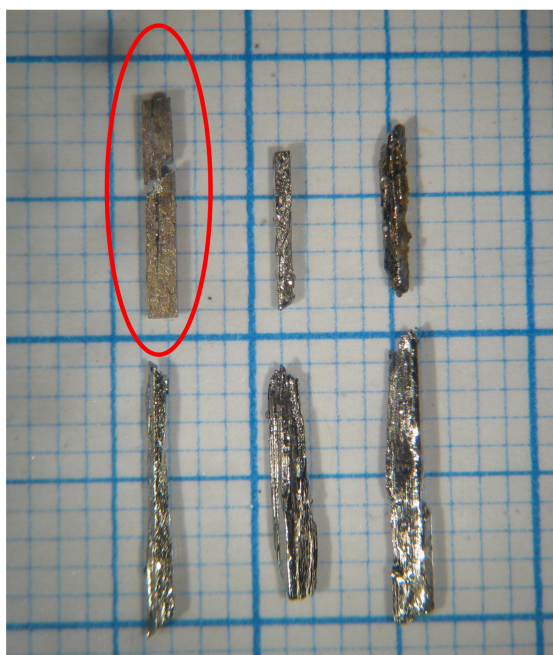
Linear Die zu Beginn von Kap. 6.3 erwähnten Vergleichsproben ASC_110, ASC_114 (beide im Muffelofen hergestellt), ASC_123 und ASC_124 (beide in Modell I hergestellt) wurden im Gegensatz zu ASC_113, ASC_117 und ASC_119 konventionell durch lineares Abkühlen über die Liquidustemperatur hergestellt. ASC_110 und ASC_114 zeigten in beiden Fällen äußerst kleine und dünne Kristalle (s. Abb. 65(a) und (b)), welche kaum voneinander zu trennen waren, obwohl beide Proben mit 1°C/Std sehr langsam abgekühlt wurden. Dies deutet auf eine äußerst starke Unterkühlung hin und die Reproduzierbarkeit auch auf eine starke Tendenz hierzu. Eine Züchtung von β -PdBi scheint daher über konventionelle Schmelzflusssynthese nicht oder nur schwer realisierbar. Im Gegensatz dazu zeigt ASC_123 als erste der beiden Proben aus Modell I, welche linear abgekühlt wurden, deutlich größere Kristalle verglichen mit jenen aus dem Muffelofen (s. Abb. 65(c)). Die Kristalle von ASC_124 sind dagegen



(a)



(b)



(c)

Hergestellt in Modell I unter
Verwendung von
Temperaturososzillationen

a) Starttemp: 526°C / Endtemp: 481°C
Heiz-/Kühlrate 5°C/Std
Minimum_1: 483°C
 $\Delta T_{\text{oben}}: 2^{\circ}\text{C} / \Delta T_{\text{unten}}: 0.2^{\circ}\text{C}$

b) Starttemp: 546°C / Endtemp: 472°C
Heiz-/Kühlrate 50°C/Std
Minimum_1: 475°C
 $\Delta T_{\text{oben}}: 2^{\circ}\text{C} / \Delta T_{\text{unten}}: 0.3^{\circ}\text{C}$

c) Starttemp: 546°C / Endtemp: 472°C
Heiz-/Kühlrate 2°C/Std
Minimum_1: 485°C
 $\Delta T_{\text{oben}}: 0.7^{\circ}\text{C} / \Delta T_{\text{unten}}: 1^{\circ}\text{C}$

Abbildung 64: Resultierende Kristalle mit den wichtigsten Eckdaten der jeweiligen Züchtung der Proben ASC_113 (a)), ASC_117 (b)) und ASC_119 (c)). ASC_119_a, an welcher die folgenden Messungen der Abbildungen 71-78 durchgeführt wurden, ist rot markiert

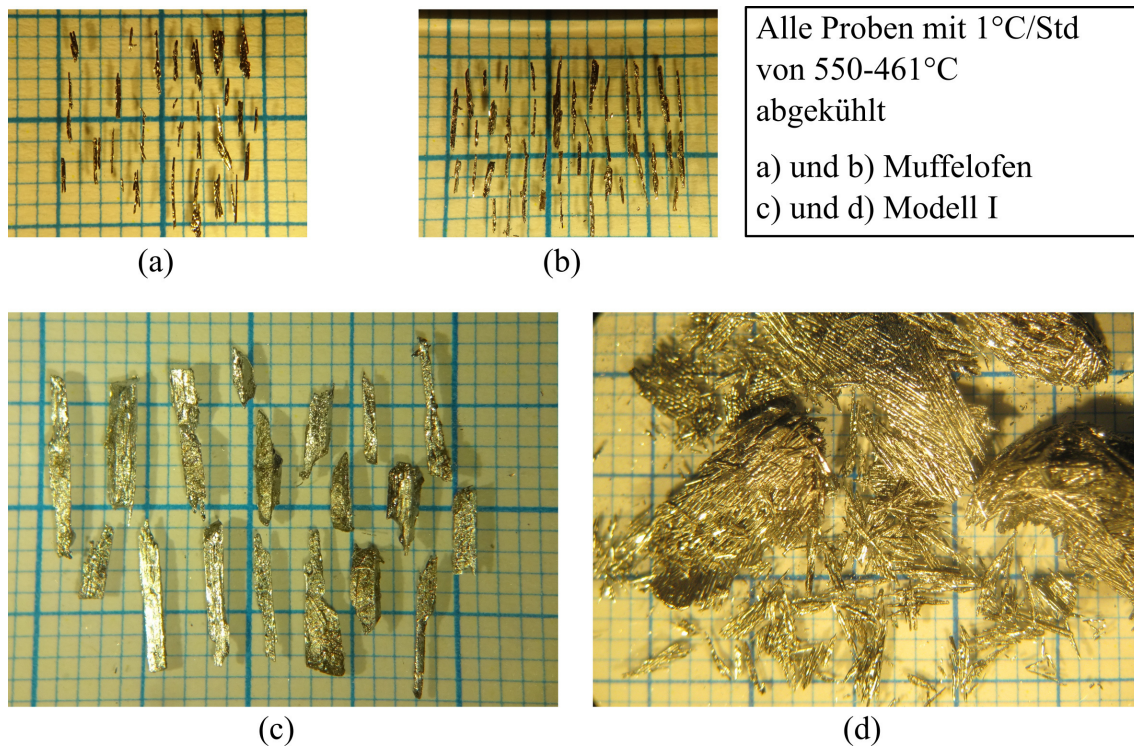


Abbildung 65: Kristallauswahl der Proben ASC_110 (a), ASC_114 (b) und ASC_123 (c) sowie das Kristallkonglomerat der Probe ASC_124 (d)

eher mit ASC_110 und ASC_114 vergleichbar (s. Abb. 65(d)). Da die Tiegel beider Proben nicht kontaktiert waren, um sie so vergleichbar wie möglich zu ASC_110 und ASC_114 zu machen, kann nichts darüber ausgesagt werden, ob Anomalien im Messsignal aufgetreten wären und wie diese ausgesehen hätten. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass im Spannungssignal von ASC_119 (s. Abb. 55(a)) trotz der ebenfalls niedrigen Kühlrate von $2^{\circ}\text{C}/\text{Std}$ klar Unterkühlung aufgetreten ist, im Fall von ASC_113 (s. Abb. 53(a)) dagegen nichts dergleichen zu sehen war, ist diese Erklärung naheliegend. So ist der Grund für den massiven Unterschied in Größe und Habitus höchstwahrscheinlich eine deutlich schwächere Unterkühlung im Fall von ASC_123 und eine deutlich stärkere im Fall von ASC_124.

Fürderhin besteht für alle vier Proben im Vergleich betrachtet auch die Möglichkeit, dass die Öfen selbst die Kristallisation beeinflussen. Im Fall von Modell I und einer Absoluttemperatur von ca. 500°C lag ein vertikaler Temperaturgradient entlang des Tiegels von ca. $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ an, wobei das kühlere Ende der Tiegelboden war. Im verwendeten Muffelofen lag dagegen ein Gradient von

nur ca. $1.6\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ in entgegen gesetzter Richtung (heißerer Bereich am unteren Ende) vor. Wenngleich zwei Proben statistisch noch zu wenig Gewicht für eine klare Aussage haben, scheint doch eine Züchtung in Modell I verglichen mit einem herkömmlichen Muffelofen (Baugleichheit zum hier verwendeten vorausgesetzt) erfolversprechender.

6.5.2. Schmelzflusssynthesen über 50 at.-%

Keimauslese Im Fall von ASC_138 konnte die Bildung von α -PdBi in zwei Formen grundverschiedenen Habitus' nachgewiesen werden. Einerseits hatte sich ein Verbund parallel angeordneter Schichten gebildet (s. Abb. 66(a)). Da dieser noch zusammenhängende Verbund eine runde Gesamtform aufweist, liegt die Vermutung nahe, dass sich dieser Verbund vor dem Zentrifugieren im oberen Teil der Schmelzlösung gebildet hat und die runde Form den Meniskus widerspiegelt. Da auch lose Plättchen unter den Kristallen zu finden waren, ist es sehr wahrscheinlich, dass während des Zentrifugierens ein Teil des Verbunds abgebrochen ist. Der fehlende Teil des Gesamtverbunds ist in Abb. 66(a) als rot gestrichelte Linie abgebildet.

Darüber hinaus wurde am Tiegelboden ein Konglomerat an Kristallen gefunden. Auffällig ist hierbei die Tatsache, dass das Konglomerat nach! dem Zentrifugieren immer noch die Form des Bodens im Inneren des Tiegels zeigt (s. Abb. 66(c)). Die Oberfläche ist vergleichsweise glatt, da das Konglomerat von einer dünnen Schicht zurückgehaltener Schmelzlösung umgeben ist. Aus diesem Konglomerat konnten ebenfalls mehrere Kristalle gebrochen werden (s. Abb. 66(d) und (e)).

Im Fall der plättchenförmigen Kristalle ist anzunehmen, dass diese den Teil der PdBi-Phase darstellen, welcher zu Beginn der Züchtung einen Teil des Eutektikums gebildet hat. Da während der Züchtung (s. Abb. 62(b) und (c)) das Eutektikum immer wieder aufgeschmolzen wurde um anschließend erneut zu erstarren, ist es möglich, dass dabei ein Teil der β -PdBi-Kristalle vom Tiegelboden aufgelöst wurde, während stattdessen die für das Eutektikum typischen Lamellen aus β -PdBi teilweise übrig geblieben sind. In diesem Fall wurde ungewollt Kristallzüchtung am β -PdBi-Anteil des Eutektikums betrieben.

Jene Kristalle, welche nicht vom Eutektikum stammen, stellen dagegen den Anteil dar, welcher primär nach Schneiden der Liquiduskurve bis zum Erreichen des Eutektikums gebildet wurde. Die Form der Kristalle zeigt, dass die

PdBi-Phase je nach Gesamtkonzentration der Schmelzlösung ($<$ oder $>$ 50 at.-% Pd) unterschiedliches Erstarrungsverhalten hat. Während im Fall niedrigeren Pd-Anteils durchweg stäbchenförmige Kristalle nachgewiesen wurden, weisen die Kristalle im Fall eines hohen Pd-Anteils eher isometrische Form auf.

Linear Die Kristalle gezogen in ASC_140 sind in Abb. 67 zu sehen. In Abb. 67(a) ist darin die gesamte Probe nach der Zentrifugierung abgebildet. Diese hat immer noch die Form der Tiegelinnenwand. Nach Zerschneiden der Probe war zu sehen, dass das gesamte Konglomerat aus miteinander verwachsenen, lose verbundenen Kristallen mit teilweise eher runden Oberflächen bestand. Die in Abb. 67(b) gezeigte Aufnahme spiegelt die gesamte Probe wider. Es konnten darin keine Einkristalle mit klar umrissenem Habitus, definierten Bruchflächen o.ä. nachgewiesen werden. Ein Beispiel für die Form der gebildeten Kristalle ist in Abb. 67(c) zu sehen, ein größeres, separiertes Konglomerat in (d).

Der gesamte Kristallverbund aus Abb. 67(a) war äußerst gleichmäßig aufgebaut ohne auffällige Unterschiede in Größe und Form der Kristalle. Somit ist davon auszugehen, dass die Phase an allen Stellen nahezu die gleiche Zeit zum Wachstum hatte und daher höchstwahrscheinlich instantan kristallisiert ist. Der Schluss liegt nahe, dass sich die Schmelzlösung vergleichbar zu ASC_138 im ersten Abkühlen verhalten hat (s. Abb. 62), d.h. die Phase mit starker Unterkühlung schnell ausgefallen ist und im Anschluss bis zum Erreichen des Eutektikums kaum mehr Kristallwachstum stattgefunden hat. Untermuert wird diese Vermutung durch ASC_141, deren Messverlauf ein eben solches Verhalten vermuten lässt (s. Abb. 63). Da diese Züchtung zudem keinerlei Schichtstrukturen vergleichbar zu ASC_138 ausgebildet hat (s. Abb. 66(a)), stärkt dies die Vermutung, dass diese Schichten tatsächlich durch die verwendeten Temperaturosillationen verursacht wurden.

Auch ASC_141 zeigte ein großes Konglomerat an α -PdBi, vergleichbar zu Abb. 67(a). Innerhalb des Konglomerats konnten nach Zerschneiden ebenfalls keine größeren Kristalle vergleichbar zu ASC_138_h oder ASC_138_i (s. Abb. 66(e)) bzw. dem zur Pulverdiffraktion Verwendeten (s. Abb. 66(d)) gefunden werden. Naheliegend ist, dass der größte Teil der Phase binnen ca. 14 Sekunden bei 590°C ausgefallen, noch etwa 6 Minuten (bis zum Erreichen des linearen Grundverlaufs) gewachsen ist und in den restlichen 18 Stunden im Vergleich dazu nur noch geringes Kristallwachstum stattgefunden hat.

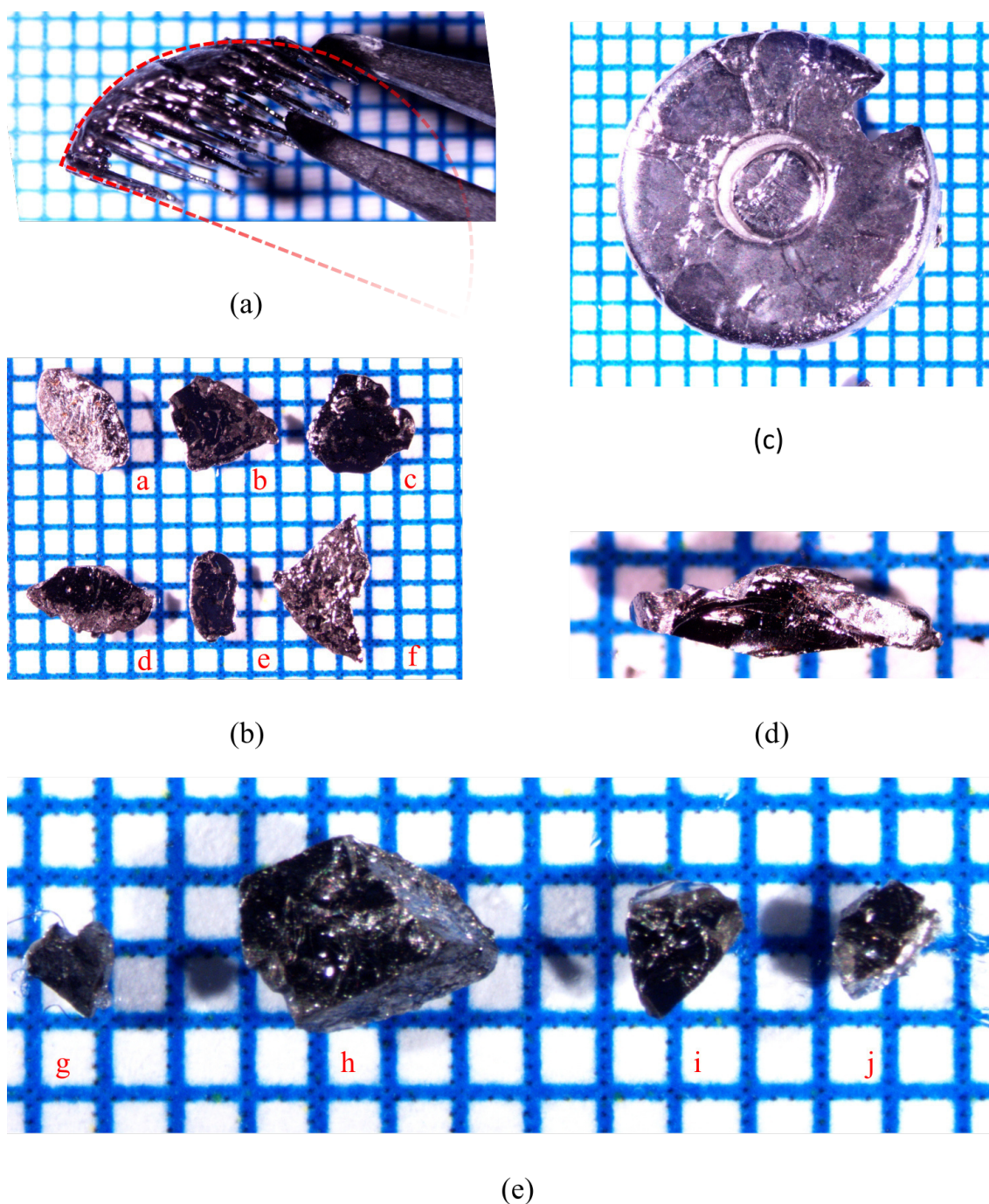
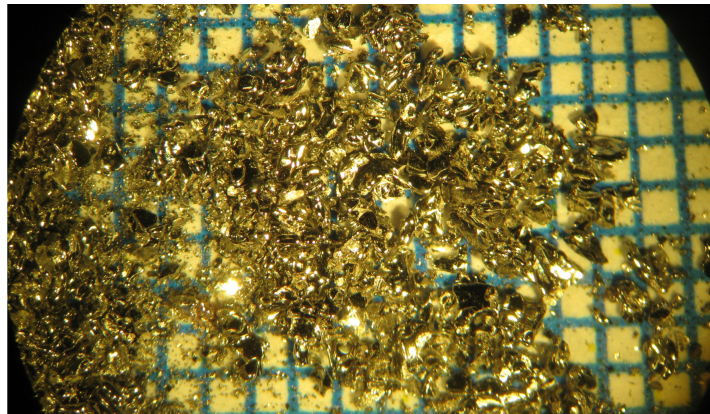


Abbildung 66: α -PdBi-Kristalle aus ASC_138

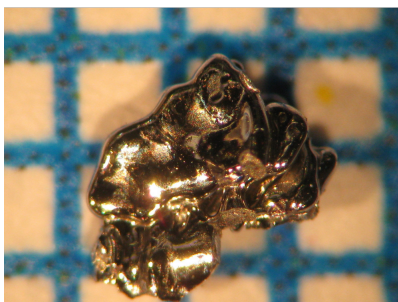
- a) Zusammenhängender Plättchenverbund mit der (vermuteten) ursprünglichen Form vor dem Zentrifugieren rot angedeutet
- b) Auswahl plättchenförmiger Kristalle, vermutlich während des Zentrifugierens aus dem Verbund in (a) gebrochen, ASC_148_a-f
- c) Kristallkonglomerat vom Tiegelboden
- d) Zur Pulverröntgendiffraktion verwendeter Kristall aus dem Konglomerat am Tiegelboden (s. Abb. 83)
- e) Weitere aus dem Konglomerat am Tiegelboden gebrochene Kristalle ASC_138_g-j



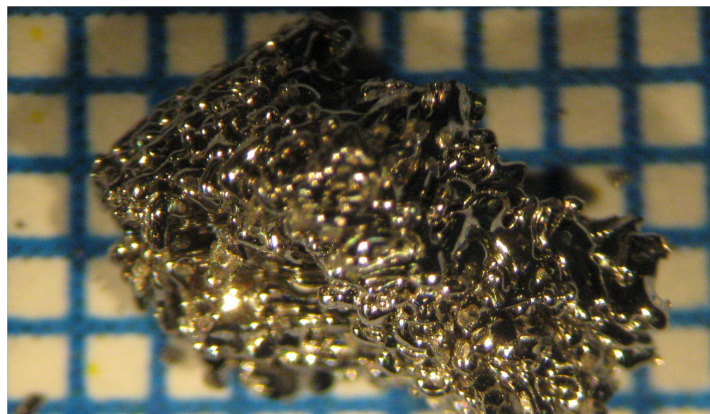
(a)



(b)



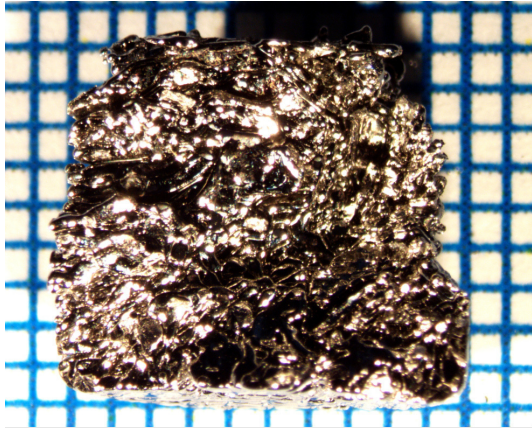
(c)



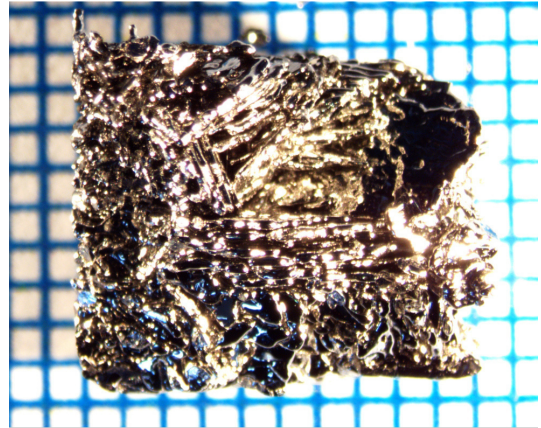
(d)

Abbildung 67: Resultat von ASC_140 nach Zentrifugierung

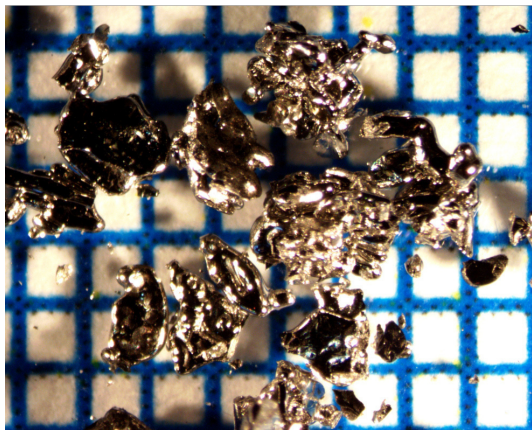
- a) Gesamtes Kristallkonglomerat, immer noch in Tiegelform
- b) Teilaufnahme der Probe nach Zerschlagen des gesamten Konglomerats
- c) Beispiel von Form und Habitus der α -PdBi-Phase
- d) Größerer herausgebrochener Kristallverbund



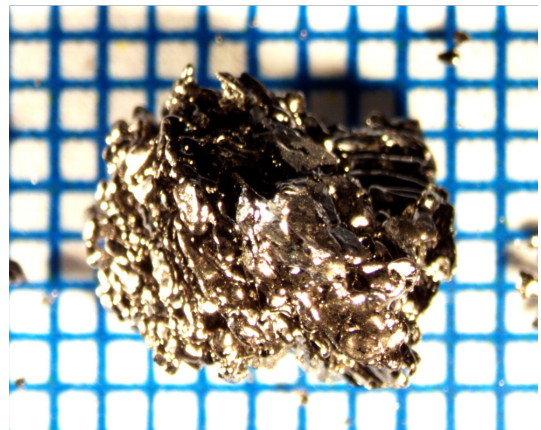
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 68: Resultat von ASC_141 nach Zentrifugierung

a), b) Hälften des gesamten entstandenen Konglomerats

c) Beispiel der kleinsten Kristalle nach Zerteilen des Konglomerats

d) Größeres herausgebrochenes Stück

6.5.3. Laue-Orientierung an ASC_119_a

ASC_119_a wurde stellvertretend für alle Proben für richtungsabhängige Magnetisierungsmessungen ausgewählt. Zum einen konnte diese Probe aufgrund ihrer Größe am besten abgeschliffen werden, um Reste der Schmelzlösung zu entfernen und die Flächen und Kanten noch deutlicher heraus zu arbeiten. Zum anderen war durch eine Probe dieser Größe (48.9 mg nach Schleifen) ein großes Absolutsignal in den Magnetisierungsmessungen zu erwarten. In Abb. 69 sind alle vier Seiten der Probe vor und nach dem Schliff zu sehen. Darüber hinaus sind die Flächen so nummeriert, wie sie für die Orientierung mittels Laue-Beugung benannt waren. Der Kristall wurde insgesamt um 360° um seine Längsachse gedreht und die entsprechenden Beugungsbilder aufgenommen. In Abb. 64(c) ist die Probe ebenfalls mit Blick auf Fläche 1 zu sehen. In diesem Fall ist die Probe bereits in zwei Stücken, da die Aufnahme nach den Magnetisierungsmessungen aufgenommen wurde (s. Kap. 6.6).

Wie die Beugungsbilder zeigen (s. Abb. 70), sind die Probenkanten nicht gleich den Hauptachsen des Kristallsystems. Stattdessen wurden senkrecht zur Stabachse und in einem Winkel von 47° und 45° zur Senkrechten auf Fläche 1 die Kristallrichtungen $[010]$ und $[10-1]$ gemessen, zwischen welchen genau 90° liegen müssten. Die 2° Versatz sind durch Ungenauigkeiten beim Aufbringen und Schleifen erklärbar. Daraus folgend lässt sich der Stabachse die $[101]$ bzw. $[-10-1]$ -Richtung zuordnen. Dies wurde über eine separate Messung in Stabrichtung parallel zur Stabachse geprüft. Laue-Beugung an weiteren Proben ergab die $[010]$ -Richtung bei ähnlicher Positionierung, so wie auch die Magnetisierungsmessungen an sämtlichen Kristallen in Stabrichtung (s. dazu Kap. 6.6) immer die gleiche Oszillationsfrequenz aufwiesen. Beides legt den Schluss nahe, dass die Kristalle generell in dieser makroskopischen Orientierung wachsen.

Die Simulationen selbst wurden unter Verwendung der Strukturdaten nach Bhatt et al. [89] erstellt.

$$a = 0.5635 \text{ nm}, b = 1.066 \text{ nm}, c = 0.56641 \text{ nm}, \alpha = 90^\circ, \beta = 100.83^\circ, \gamma = 90^\circ$$

Anhand der Winkel von a-, b- und c-Achse zueinander und der Bestimmung der b-Achse konnte die Lage der verbleibenden Hauptachsen vergleichsweise genau bestimmt werden (s. Abb. 70). Aufgrund deren Lage bezogen auf die Kanten des Kristalls war eine direkte Laue-Beugung parallel zu diesen Richtungen aus rein praktischen Gründen jedoch nicht möglich.

Die Kristalle aus ASC_138 mussten aufgrund des Fehlens einer Vorzugsorientierung

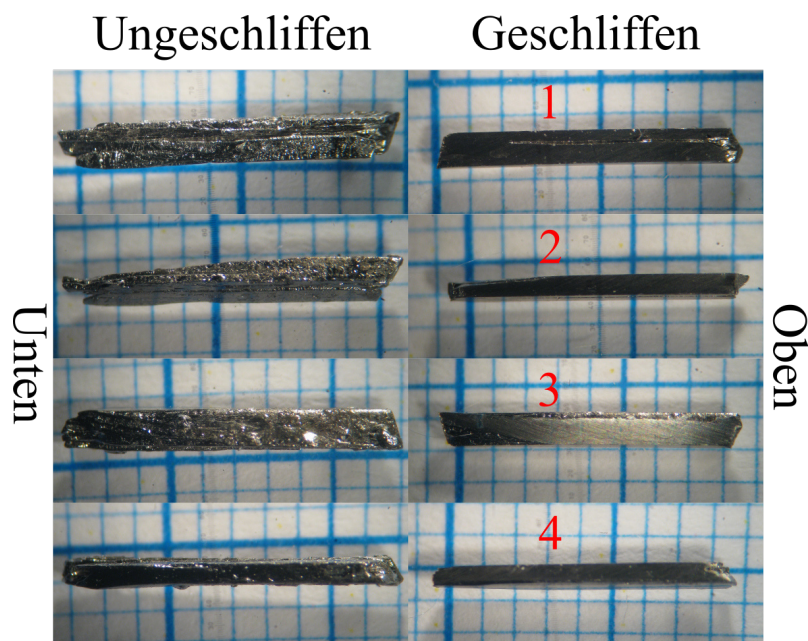


Abbildung 69: Schliff von Probe ASC_119_a im vorher/nachher-Vergleich. Die Zahlen bezeichnen die jeweils sichtbare Fläche, „oben“ und „unten“ die Orientierung in der Laue-Apparatur

ebenfalls mittels Laue-Diffraktion orientiert werden. Da diese ausschließlich in $[101]$ -Richtung gemessen wurden, lag das Augenmerk in diesem Fall ausschließlich auf der Detektion der $[010]$ -Richtung. Anhand derer wurden die Kristalle in $[101]$ -Richtung orientiert. Dabei ist zu sagen, dass die $[010]$ -Richtung in allen Fällen senkrecht zu einer Oberfläche der Kristalle stand und daher leicht zu finden war. Im Fall der Proben ASC_138_g-j in Abb. 66(e) ist die Blickrichtung ausnahmslos parallel $[010]$.

6.6. Quantenoszillationen in α -PdBi

6.6.1. Richtungsabhängige Messungen

Die Magnetisierungsmessungen in den relevanten Raumrichtungen wurden, wie bereits erwähnt, an Probe ASC_119_a durchgeführt. Die gemessenen Richtungen waren $[100]$, $[010]$, $[001]$ und $[101]$ (Stabachse). Sämtliche Aufnahmen wurden im PPMS von 0–14 T aufgenommen. Weitere Proben wurden primär in $[101]$ -Richtung im MPMS gemessen. Zwar ist das MPMS auf ein Maximalfeld von 7 T beschränkt, verfügt jedoch gleichzeitig über eine höhere Auflösung (s. Kap. 3.5) und größere Raten seitens Temperatur und Magnetfeld, was schnellere Messungen erlaubt.

Im Fall der ausführlichen Messungen an ASC_119_a wurde $[100]$ bei 3.2 K, 4 K, 5

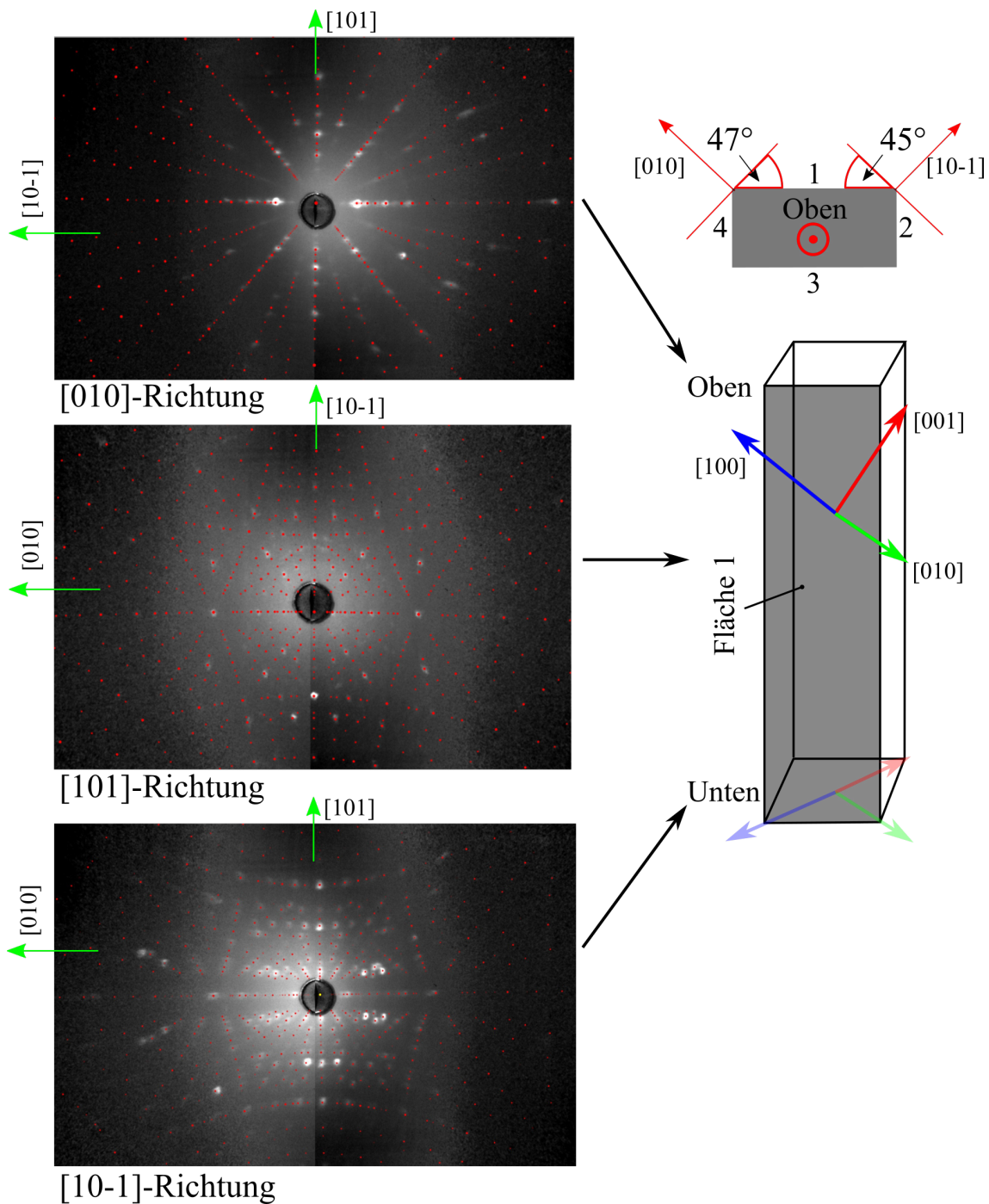


Abbildung 70: Laue-Beugungsbilder nach Messung in $[010]$ -, $[10-1]$ - und $[101]$ -Richtung (Stabachse) mit in die Aufnahmen eingefügten Simulationen des theoretisch zu erwartenden Beugungsmusters, erstellt nach Bhatt et al. [89]. Im Fall der Aufnahme in $[101]$ -Richtung war der Kristall im Vergleich zur zentralen Skizze um 45° gegen den Uhrzeigersinn verdreht mit $[101]$ als Drehachse. Die grünen Pfeile an den Laue-Bildern deuten an, welche Kristallrichtung bei entsprechender Drehung zu erwarten ist. Aus diesen Aufnahmen und den Strukturdaten von α -PdBi wurde die Lage aller drei Hauptachsen im Kristall bestimmt (rechts)

K und 6 K gemessen, [001] zusätzlich noch bei 7 K, 8 K und 10 K. [010] wurde bei 2 K, 2.3 K, 2.8 K, 3.2 K und 4–10 K ($\Delta = 1$ K) gemessen. [101] wurde bei 2–6 K ($\Delta = 1$ K), 8–16 K ($\Delta = 2$ K) und zusätzlich bei 3.2 K gemessen. Grund für das Fehlen von 2 K im Fall der [100]-Richtung und [001]-Richtung ist, dass die Probe aufgrund der Orientierung in beiden Fällen so weit über den Probenhalter hinausgeragt hat, dass dadurch mit großer Wahrscheinlichkeit die Innenwand der Messspule berührt wurde. Aufgrund dessen war die tiefste, stabil haltbare Temperatur in beiden Fällen 3.2 K. Im Fall von [010] wurde die Probe gekürzt, da die Probe für diese Richtung in 90° zum Probenhalter montiert werden hätte müssen und daher gar nicht erst in die Messspule gepasst hätte. Dies erklärt, warum Probe ASC_119_a in Abb. 64 (aufgenommen nach den Messungen) in zwei Teilen abgebildet ist. Da die Probe im Ganzen leichter für [100] und [001] zu orientieren war, wurde diese Teilung erst für [010] durchgeführt.

Abb. 71(a) zeigt für jede Orientierung die Rohdaten einer jeden Messung bei jeweils niedrigster Temperatur. Zusätzlich ist für jede Messkurve der verwendete Fit abgebildet, welcher zur Modellierung des Untergrunds verwendet wurde. Wie zu sehen, nimmt dieser sehr unterschiedliche Formen an. Im Fall von [100] und [001] sinkt der Untergrund nach Erreichen eines Maximums bei ca. 9 T ([100]) bzw. 5.5 T ([001]) wieder ab, was für [100] kaum zu sehen ist. Genauso könnte für diese Richtung von einer Sättigung gesprochen werden. Für [010] dagegen wird das Maximum schon bei ca. 1 T erreicht und das folgende Absinken ist so stark, dass selbst die Gesamtmagnetisierung negative Werte annimmt. [101] dagegen zeigt einen durchgehenden Anstieg, der bis 14 T kein Maximum und keine Sättigung erreicht. Aus diesem Grund wurden für die Modellierung des Untergrunds zwei verschiedene Funktionen verwendet. Im Fall von [100] und [101] wurde empirisch eine dreifache Exponentialfunktion

$$y = A1 * \exp(-x/t1) + A2 * \exp(-x/t2) + A3 * \exp(-x/t3) + y0 \quad (41)$$

verwendet, im Fall von [001] und [010] eine Summe aus Tangens hyperbolicus und einer Geraden:

$$y = a \cdot x + b \cdot \tanh(c \cdot x + d) + e \quad (42)$$

Das Verhalten ist dahingehend auffällig, dass je nach Orientierung und Stärke des angelegten Feldes para- oder diamagnetisches Verhalten dominiert. Tkáč et al. berichten zwar bspw. im Fall von $\text{CsNd}(\text{MoO}_4)_2$ [104] ebenfalls von starker Anisotropie

der Magnetisierung, jedoch wird in deren Fall ausschließlich paramagnetisches Verhalten aufgrund des starken Beitrags von Nd^{3+} beobachtet. Da Vergleichbares in $\alpha\text{-PdBi}$ nicht zu erwarten ist, sind die Unterschiede im Grundverlauf nur mit einer Kombination im Beitrag schwacher lokaler Momente, des Gitters und der Ladungsträger zur Gesamtmagnetisierung zu erklären. Dash et al. [105] berichten z.B. für $\text{Sn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ von einer deutlichen Anisotropie des diamagnetischen Gitterbeitrags. Da es sich in deren Fall um ein kubisches System handelt [106] ist ein solcher Beitrag zur Anisotropie durchaus auch für ein monoklines System wie $\alpha\text{-PdBi}$ möglich. Die lokalen Momente werden im Fall von Gl. 42 über die tanh-Funktion, weitere para- und diamagnetische Beiträge $\propto B$ über den linearen Teil miteinbezogen.

In Abb. 71(b) ist die jeweilige Kurve nach Abzug des Untergrunds gegen das inverse Feld aufgetragen (Periodizität in B^{-1} , s. Kap. 2.3). Dabei ist bereits ein erster Eindruck der unterschiedlichen auftretenden Frequenzen zu erkennen. Während für [100] und [001] die Oszillationen erst im Bereich von 7 T beginnen, setzen jene in [010] und [101] schon im Bereich von 3 T ein. Wie für [010] zu sehen, wird der Bereich bis etwa 2 T nicht vom Fit abgebildet. Da in diesem Bereich jedoch noch keine Oszillationen auftreten, wurde dieser Fehler in Kauf genommen.

In Abb. 72 sind im Folgenden die Messungen der vier Richtungen nach Abzug des Untergrunds aufgetragen gegen das inverse Feld zu sehen. Dabei ist der Übersichtlichkeit halber für alle Richtungen nur ein Teil der gemessenen Temperaturen abgebildet. Alle Messungen zusammen sind in Anhang A.4 zu sehen. Dabei wird der Unterschied der auftretenden Frequenzen und ihre Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld besonders deutlich. Im Fall von [100] und [001] ist erst ab $1/B = 0.14 \text{ T}^{-1}$ ein Beginn der Oszillationen zu erkennen. Gleichzeitig sind beide Oszillationen sowohl in Form, Amplitude und Abnahme mit steigender Temperatur vergleichbar. [010] zeigt im Vergleich dazu ein anderes Verhalten. Schon bei ca. 0.49 T^{-1} beginnt bei 2 K eine Oszillation niedriger Frequenz, welche ab ca. 0.15 T^{-1} von mindestens einer weiteren, niederfrequenten Oszillation und mindestens einer im Vergleich dazu hochfrequenten Oszillation überlagert wird. Der Bereich $<0.15 \text{ T}^{-1}$ ist in Abb. 72 (e) für 2 K, 3.2 K 5 K und 10 K vergrößert dargestellt, um den Bereich der Überlagerung noch zu verdeutlichen. Mit steigender Temperatur beginnen die hochfrequenten Oszillationen bei immer höheren Magnetfeldern. Ebenso verschwindet eine der beiden niederfrequenten Oszillationen mit steigender Temperatur schneller als die andere. Im Fall der Messung bei 10 K lässt sich somit die niedere Frequenz größerer Intensität abschätzen. Mit den Minima der Oszillation

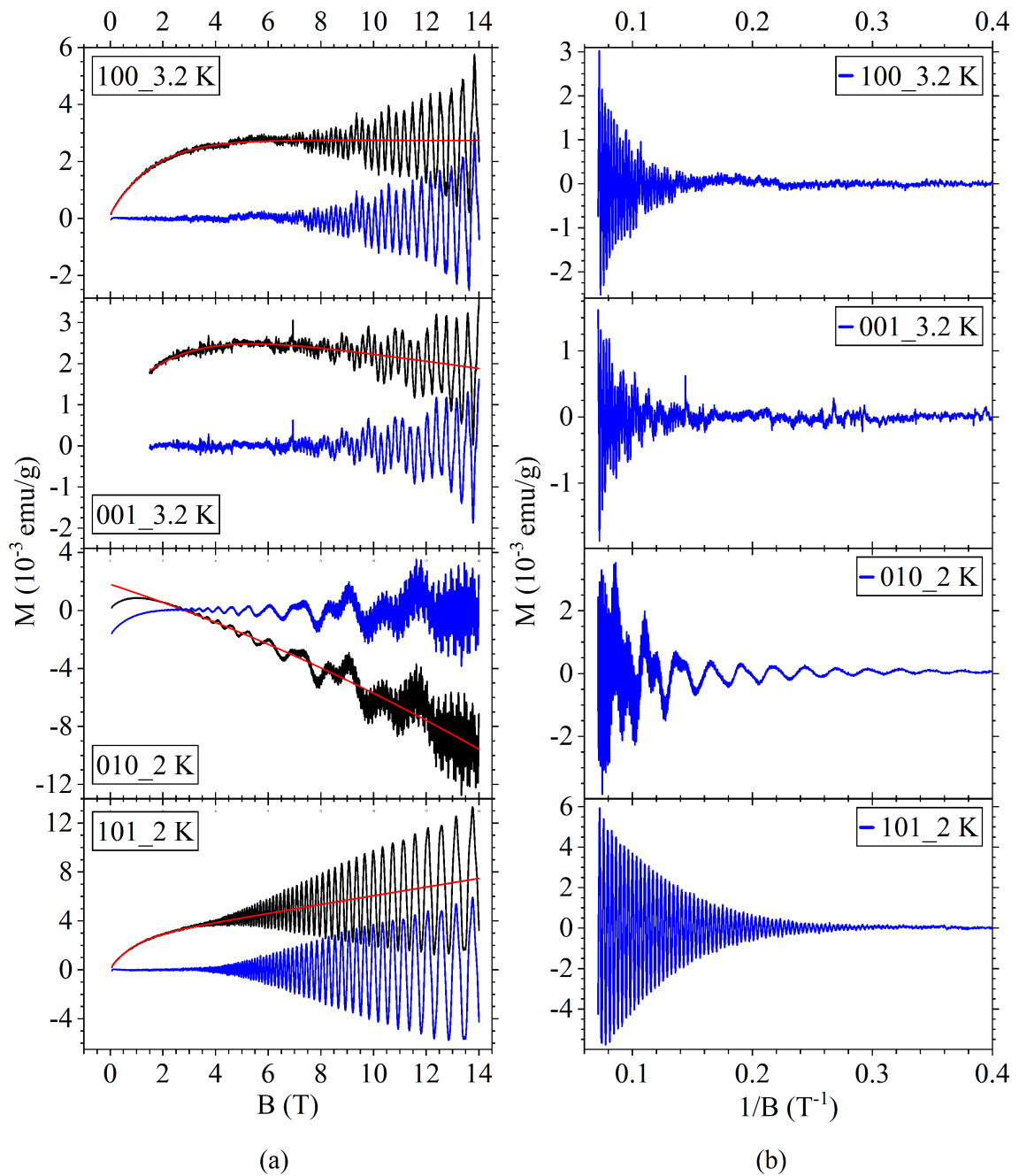


Abbildung 71: a) Rohdaten jeder gemessenen Richtung bei niedrigster Temperatur (schwarz), verwendeter Untergrundfit (Rot) und Daten nach Abzug des Untergrunds (blau).
 b) Daten nach Abzug des Untergrunds, aufgetragen gegen das inverse Magnetfeld

bei z.B. 0.1 T^{-1} und 0.125 T^{-1} ergibt sich eine Frequenz von ca. 40 T.

[101] zeigt nur eine erkennbare, dafür jedoch äußerst starke Frequenz, welche für 2 K im Bereich von 0.32 T^{-1} beginnt und bis 0.071 T^{-1} eine Amplitude von fast 6 emu/g erreicht. Für 3.2 K erreicht die Amplitude immer noch über 5 emu/g und ist damit deutlich stärker verglichen mit den Oszillationen von [100] und [001]. Wie aus den Messkurven zu sehen (s. Anh. A.4, Abb. 91), lässt sich die Oszillation selbst bei 16 K noch nachweisen, wenngleich schwach. Auch in diesem Fall kann die Frequenz bereits abgeschätzt werden. Zwischen 0.08 T^{-1} und 0.19 T^{-1} werden 32 Perioden durchlaufen, was eine Frequenz von 291 T bedeutet.

Das Auftreten einer einzelnen Oszillation in [101]-Richtung (Stabachse!), welche obendrein äußerst stark ist, macht diese Messrichtung ideal zum Vergleich von Proben untereinander. Bei 0.14 T^{-1} sind die Oszillationen je nach Temperatur bereits deutlich ausgeprägt (Maximalfeld des MPMS ausreichend) und nicht erkennbar von anderen Frequenzen beeinflusst. Weitere Kristalle wurden daher nur in [101]-Richtung gemessen und verglichen.

Um die Frequenzen zu quantifizieren, wurden alle Messkurven einer Fourieranalyse unterzogen (s. Abb. 73). Im Fall von [100] und [001] war in beiden eine Hauptfrequenz bei 404 T bzw. 423 T zu sehen. Daneben ist eine Reihe ähnlicher Frequenzen niedrigen Betrags bei 90 T/95 T, 1295 T/1308 T und 1427 T/ 1510 T zu sehen, sowie für die [001]-Richtung bei 789 T. Davon ausgehend liegen in beiden Messrichtungen mindestens vier Extremalflächen ähnlicher Größe vor.

In [010]-Richtung sind zum einen niedrige Frequenzen unter 100 T zu erkennen, von denen jene bei 38 T gut zum bereits überschlagenen Wert von 40 T passt. Die zweite liegt bei 80 T und ist wie bereits vermutet geringeren Betrags verglichen mit jener Frequenz bei 40 T. Dies deckt sich mit obiger Beobachtung, dass die Oszillationen mindestens zwei niedrige, überlagerte Frequenzen beinhalten, von denen mit steigender Temperatur eine schneller verschwindet. Darüber hinaus sind jedoch nicht nur eine, sondern mindestens insgesamt 4 Frequenzen mit im Vergleich zu 38 T und 80 T deutlich höheren Werten vorhanden. Die Stärkste liegt bei 2392 T, nachweisbar bis 8 K, gefolgt von 664 T bis 4 K und Zweien geringen Betrags bei 3766 T und 4966 T, nachweisbar bis 3 K.

In [101]-Richtung ist eine dominante Frequenz bei 292 T zu erkennen, was sich mit obiger Abschätzung der Frequenz mit 291 T deckt. Zusätzlich sind besonders für 2 K noch weitere Frequenzen zu sehen. Diese sind jedoch schon bei 4 K nicht mehr auszumachen, weshalb sie als vernachlässigbar erachtet wurden. Zwar berichten auch

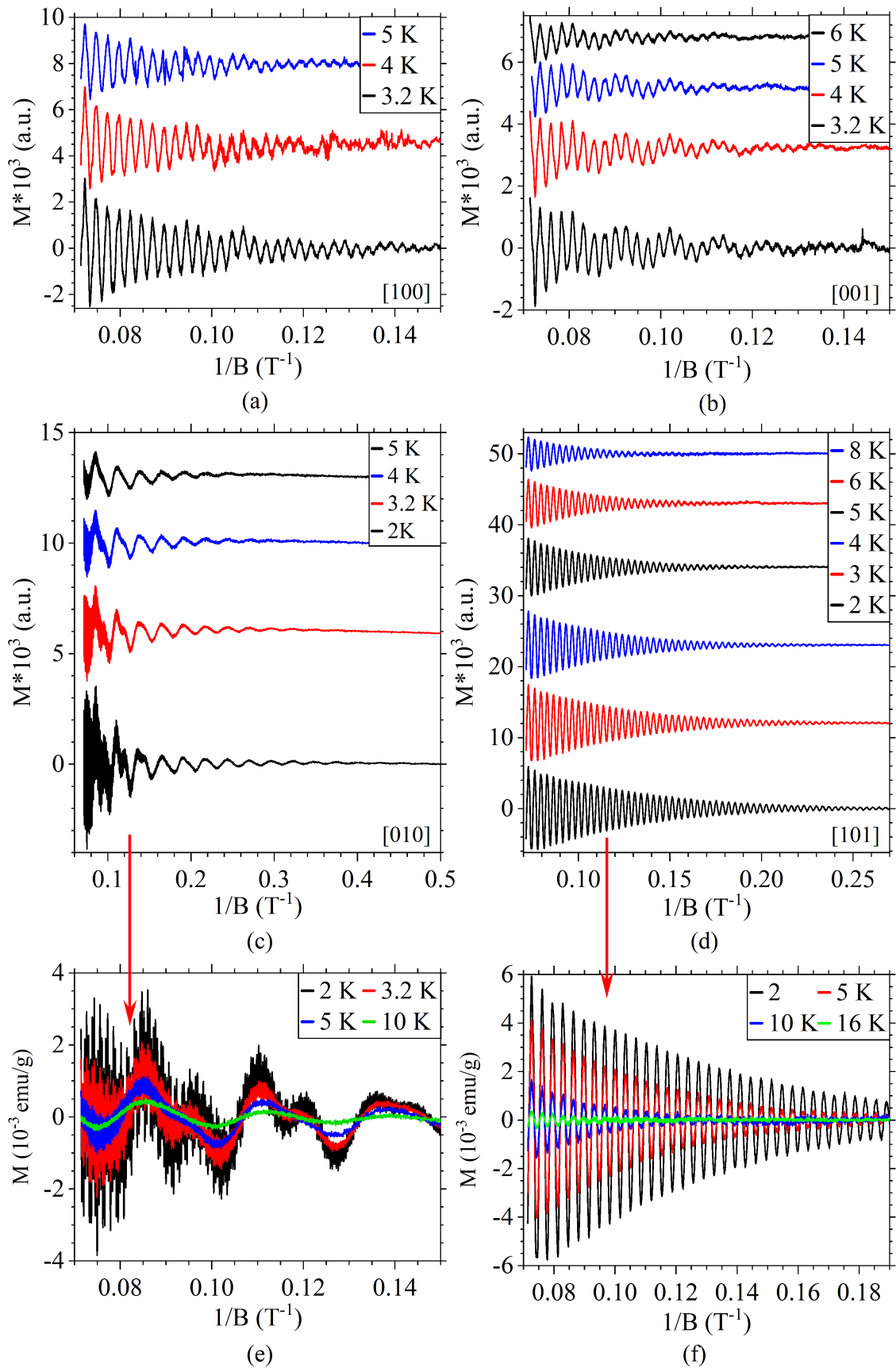


Abbildung 72: Messkurven der Magnetisierung an ASC_119_a in den vier gemessenen Richtungen vertikal zueinander verschoben. Der Übersichtlichkeit halber sind nicht alle Messungen abgebildet. Diese sind in Anhang A.4 in Abb. 90 und 91 zu sehen

e) und f) zeigen einen Teil der [010]- und [101]-Richtung von niedrigster bis höchster Messtemperatur ohne Verschiebung

Klotz et al. [101] von zumindest den Frequenzen zwischen 1 kT und 1.3 kT, jedoch wurde in deren Fall die Torque-Methode genutzt, weshalb eine geringe Verkipfung der Probe zur Erzeugung eines Drehmoments zu erwarten ist. Auch lassen deren Messungen auf einen Winkel von ca. 2° zur [101]-Richtung schließen. Des Weiteren waren im Fall anderer Proben, welche in identischer Richtung gemessen wurden, diese Frequenzen nicht nachzuweisen. Aufgrund dessen und aufgrund der Dominanz der 292 T-Frequenz wurden diese daher vernachlässigt und sind wohl primär auf eine minimale Verkipfung zurückzuführen.

Da jede auftretende Frequenz für eine separate Extremalfläche mit zugehöriger Oszillation steht, wurden für alle Frequenzen auch separat die effektive Masse m^* der jeweils beteiligten Elektronen und damit wiederum die Dingle-Temperatur T_D bestimmt. An diesem Punkt kommen die in Kap. 2.3 aufgeführten Formeln (25) und (28) zum Tragen. Formel (25) beschreibt die Proportionalität der Amplitude der Quantenoszillationen von der Temperatur bei konstantem Feld. Über diesen Zusammenhang wird die effektive Masse ermittelt. Formel (28) beschreibt dagegen die Auftragung der Daten nach Umformung von Formel (27), über deren linearen Zusammenhang T_D bestimmt werden kann.

Durch die einzeln auftretende Frequenz in [101]-Richtung konnten diese Zusammenhänge direkt aus den Magnetisierungskurven entnommen werden (s. Abb. 74(a)). Für die sieben positiven und negativen Maxima bei höchsten Feldern wurden hierfür jeweils die Maximalwerte bei allen Temperaturen extrahiert. Zusätzlich wurden für 2–4 K die Maxima von 0.0714 T^{-1} bis 0.2 T^{-1} für die Feldabhängigkeit extrahiert (in Abb. 74(b) ist der Übersichtlichkeit halber nur die 2K-Kurve dargestellt). Dieses Vorgehen macht die Zuordnung des Magnetfelds für die Temperaturabhängigkeit deutlich genauer. Gleichzeitig verschafft es mehr Datenpunkte für die Feldabhängigkeit. Die Magnetfelder sind in Abb. 74(a) für jedes Oszillationsmaximum mit eingezeichnet.

Im Fall der anderen gemessenen Richtungen treten mehrere Frequenzen auf. Um deren Abnahme mit steigender Temperatur bzw. sinkendem Feld dennoch analysieren zu können, wurden die Messdaten der Richtungen [100], [001] und [010] in definierten, einander überlappenden Intervallen des inversen Felds einer Fourieranalyse, im Weiteren gestaffelte Fourieranalyse genannt, unterzogen. Für die [100]-Richtung ist dieses Vorgehen in Abb. 75 zu sehen. Anhand derer wird die Auswertung der Temperatur- und der Feldabhängigkeit exemplarisch erläutert. Für alle weiteren Richtungen und deren jeweilige Frequenzen sind die entsprechenden Graphen in

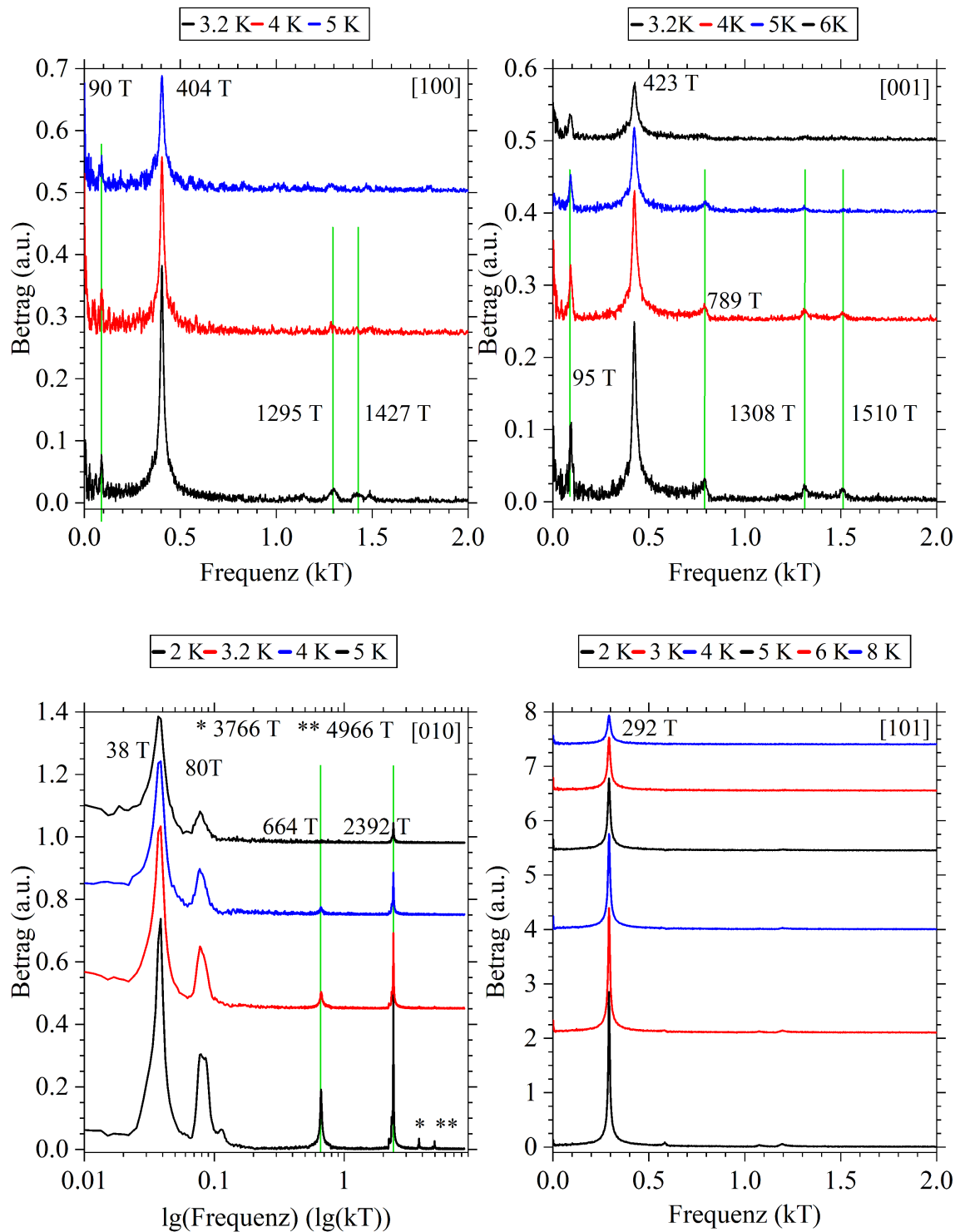


Abbildung 73: Fourieranalyse der in Abb. 72 gezeigten Messkurven für den gesamten aufgenommenen Feldbereich für alle 4 gemessenen Richtungen an Probe ASC_119_a. Der Übersichtlichkeit halber sind nicht alle Temperaturen abgebildet. Diese sind in Anh. A.4 in den Abbildungen 92 und 93 zu sehen. Aufgrund der stark unterschiedlichen Frequenzwerte in [010]-Richtung ist der Betrag für dieser Richtung gegen die logarithmierte Frequenz aufgetragen

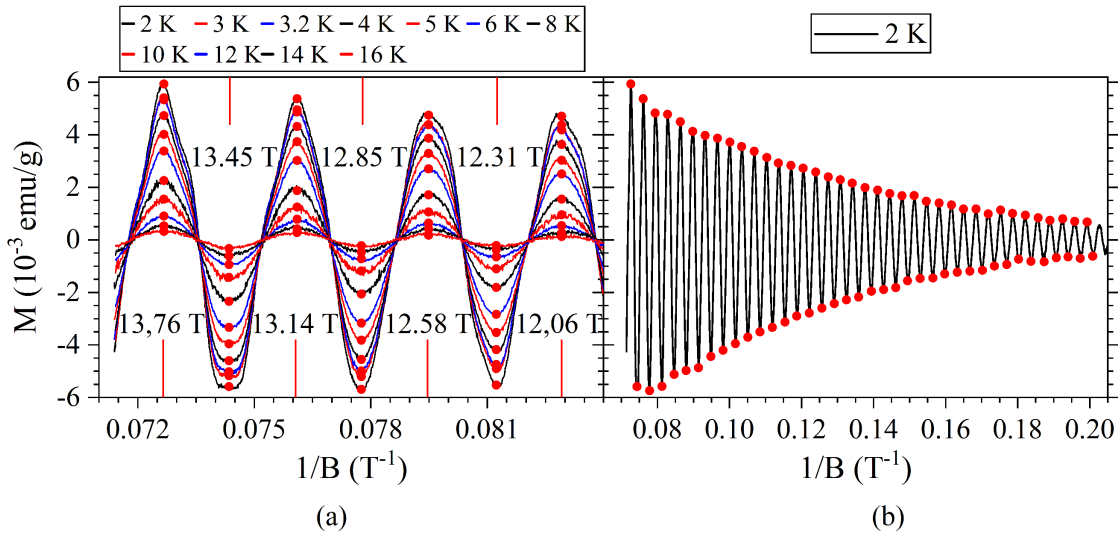
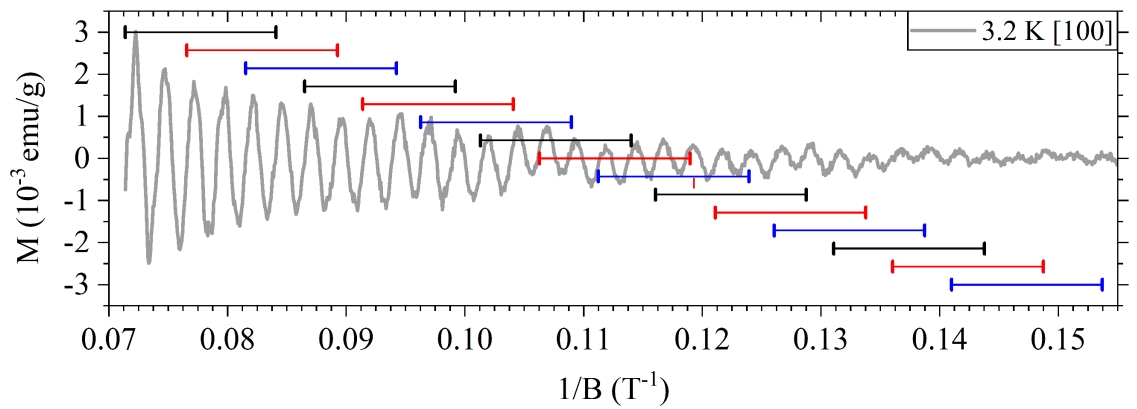


Abbildung 74: Datengewinn für die [101]-Richtung zur Bestimmung
a) der effektiven Masse (Temperaturabhängigkeit)
b) der Dingle-Temperatur (Feldabhängigkeit)

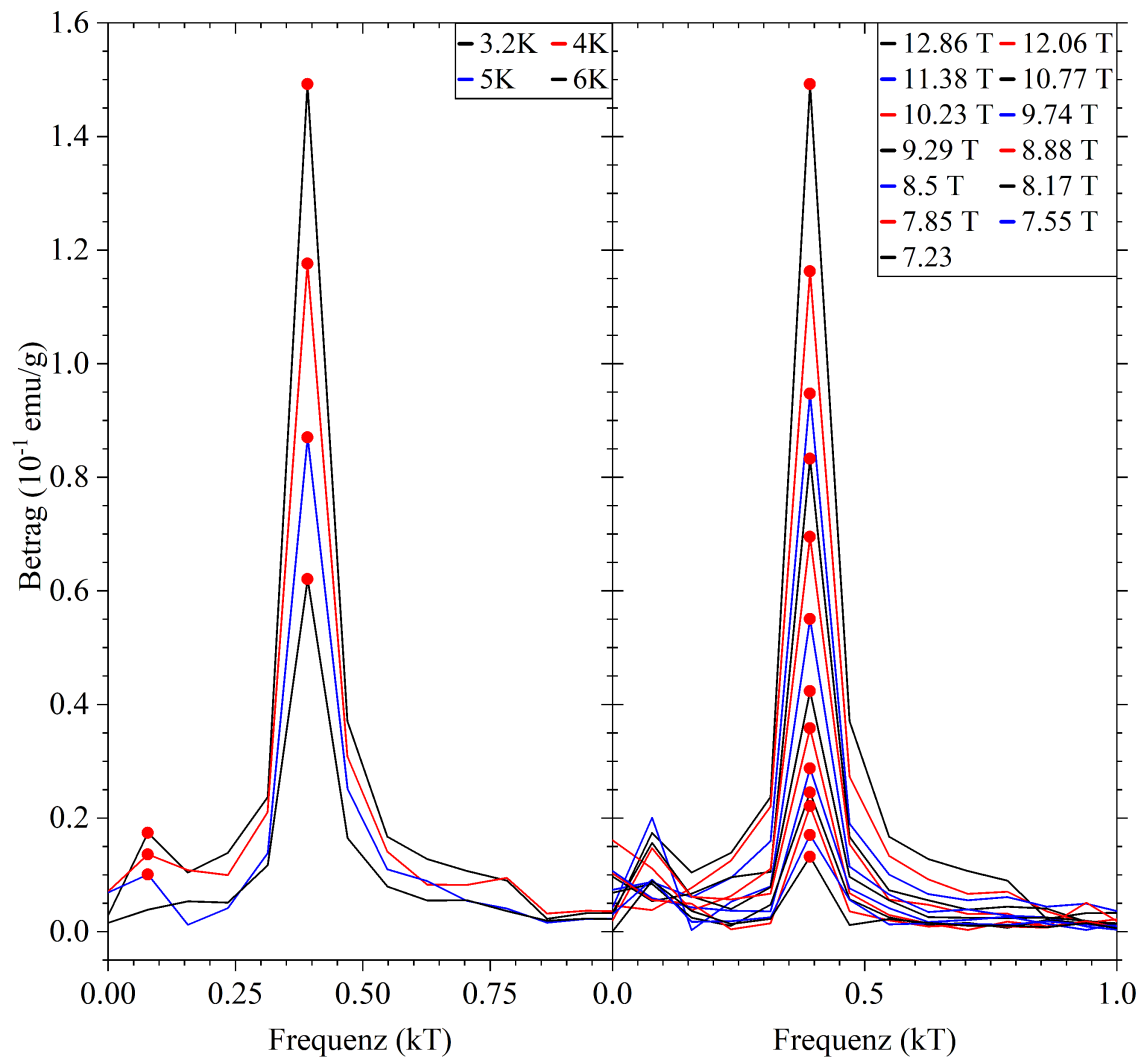
Anh. A.5 in Abb. 94 - 98 abgebildet.

Die Größe der Intervalle beträgt in jedem Fall 0.0127 T^{-1} . Das erste Intervall beginnt bei 0.0714 T^{-1} (maximales Feld bei 14 T) und endet bei 0.0841 T^{-1} . Unter- und Obergrenze der Intervalle sind um jeweils $5.18 \cdot 10^{-3} \text{ T}$ verschoben, d.h. das Nächste beginnt bei 0.0766 T^{-1} , endet bei 0.0893 T^{-1} usw. . Im Fall von [100] und [001] wurden 15 Intervalle ausgewertet, im Fall von [010] 17 Intervalle. Da im Fall der [010]-Richtung auch zwei äußerst langwellige Oszillationen mit einer Frequenz von 38 T und 80 T auftreten, wurde die gestaffelte Fourieranalyse für diese Richtung zusätzlich auch mit größeren Intervallen über einen weiter gefassten Bereich des inversen Felds durchgeführt (s. Anh. A.5, Abb. 98). Hierfür beträgt die Größe der Intervalle 0.0787 T^{-1} . Das erste Intervall beginnt bei 0.0714 T^{-1} und endet bei 0.1501 T^{-1} . Unter- und Obergrenze der Intervalle sind um jeweils $30.8 \cdot 10^{-3} \text{ T}$ verschoben, d.h. das Nächste beginnt bei 0.1022 T^{-1} und endet bei 0.1808 T^{-1} usw. . Für diese Frequenzen wurden 13 Intervalle ausgewertet. In Anh. A.5, Tab. 32 sind sämtliche Intervalle aufgelistet. Über die Mitte eines jeden Intervalls lässt sich ein mittleres Magnetfeld bestimmen, welches für die $1/B$ -Abhängigkeit verwendet werden kann.

Auf diese Weise kann über die Abnahme des Betrags der jeweiligen Frequenz in der Fourieranalyse sowohl die Temperatur-, wie auch die Feldabhängigkeit bestimmt werden. Die mittleren Felder sind ebenfalls in Anh. A.5 in Tab. 32 nachzulesen.



(a)



(b)

(c)

Abbildung 75: Gestaffelte Fourieranalyse in [100]-Richtung

- a) Magnetisierungsmessung bei 3.2 K, aufgetragen gegen das inverse Feld. Mit eingezeichnet sind die zur Fourieranalyse genutzten Intervalle
- b) Fourieranalyse des ersten Intervalls ($0.0714 \text{ T}^{-1} - 0.084 \text{ T}^{-1}$) für alle gemessenen Temperaturen
- c) Fourieranalyse aller auswertbaren Intervalle bei 3.2 K

Es konnten für fast alle Frequenzen temperaturabhängige Daten ($\rightarrow m^*$), sowie für etwa die Hälfte auch feldabhängige Daten ($\rightarrow T_D$) gesammelt werden. Manche Frequenzen waren jedoch so schwach, dass schon eine sinnvolle Auswertung der Temperaturabhängigkeit nicht möglich war. Diese waren 1295 T und 1427 T in [100]-Richtung und 95 T in [001]-Richtung. Weiter war die Feldabhängigkeit nicht bestimmbar für die Frequenzen 90 T, 1295 T und 1427 T in [100]-Richtung, wie auch für 95 T, 789 T, 1308 T und 1510 T in [001]-Richtung und 3766 T in [010]-Richtung. Die extrahierten Punkte bei mittlerem Feld bzw. im Fall von [101] bei exaktem Feld konnten nun gegen die Temperatur aufgetragen werden und mit der Proportionalität

$$A \propto \frac{\alpha m^* \frac{T}{B}}{\sinh(\alpha m^* \frac{T}{B})}$$

ein Fit für jeden Datensatz erstellt werden. Für B wurde im Fall der Richtungen [100], [001] und [010] jeweils das mittlere Feld eingesetzt (s. Tab. 32). Im Fall von [101] konnte jeweils das direkt aus dem in Abb. 74(a) für jedes Maximum entnommene Feld (13.76 T usw.) verwendet werden. α ist definiert als 14.69 T/K (s. Kap. 2.3). In Abb. 76 sind die für die [101]-Richtung extrahierten Datenpunkte und die mit dieser Abhängigkeit erstellten Fits abgebildet. Für die drei weiteren Richtungen sind die entsprechenden Abbildungen in Anh. A.6 zu sehen.

Somit konnte für jede auswertbare Frequenz mindestens ein Wert für die effektive Masse der an der Oszillation beteiligten Elektronen ermittelt werden. Im Fall mehrerer angepasster Datensätze wurde ein Mittelwert für die effektive Masse berechnet und für die weiteren Berechnungen verwendet. Die Mittelwerte sämtlicher ermittelten effektiven Massen sind in den Tabellen 26(a) und 26(b) aufgelistet. Die Einzelwerte sind in Anh. A.6 den Tabellen 33(a) und (b) zu entnehmen.

Die Mittelwerte der effektiven Massen aller Richtungen sind in Abb. 77 gegeneinander aufgetragen. Es zeigt sich, dass ein Zusammenhang zwischen Frequenzwert und effektiver Masse zu bestehen scheint. Je kleiner die Frequenz und damit je kleiner die zugehörige Extremalfläche, desto kleiner auch die zugehörige effektive Masse. Zwar sind die exakten Werte der effektiven Massen mit unterschiedlicher Genauigkeit berechnet, da nicht für alle die gleiche Anzahl an Datensätzen zur Verfügung stand, jedoch ist eine klare Grundtendenz zu erkennen.

Anhand der Durchschnittswerte für m^* konnte anschließend die Dingle-Auftragung unter Verwendung von Formel (28) für alle Frequenzen durchgeführt werden, von

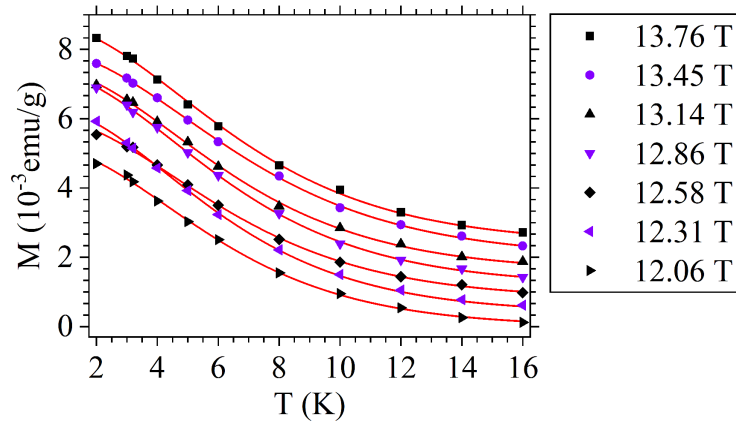


Abbildung 76: [101]-Richtung: Temperaturabhängigkeit der Frequenz 292 T, direkt entnommen aus Abb. 74(a). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Daten vertikal zueinander um $(2.4 - x \cdot 0.4) \cdot 10^{-3}$ emu/g verschoben. 13.76 T $\rightarrow x = 0$, 13.45 T $\rightarrow x = 1$ usw.

Tabelle 26(a)

	[100]		[001]			
F	90 T	404 T	423 T	789 T	1308 T	1510 T
m_{gem}^*	0.47	0.4421	0.4637	0.594	0.5673	0.6404

Tabelle 26(b)

	[010]						[101]
F	664 T	2392 T	3766 T	4966 T	38 T	80 T	292 T
m_{gem}^*	0.939	0.7395	1.2698	1.2724	0.2005	0.3495	0.3104

Tabelle 26(c)

[100]	[001]	[010]					[101]
404 T	423 T	664 T	2366 T	4966 T	38 T	80 T	292 T
3.5	4.0	1.8	2.0	3.6	2.1	3.4	2.2

Tabelle 26: a) Mittelwerte der effektiven Massen für die [100]- und [001]-Richtung
 b) Mittelwerte der effektiven Massen für die [010]- und [101]-Richtung
 c) Mittelwerte der Dingle-Temperaturen (K) für alle 4 Richtungen.
 Einzelwerte in den Tabellen 33(a), 33(b) und 34 in Anh. A.6 und A.7

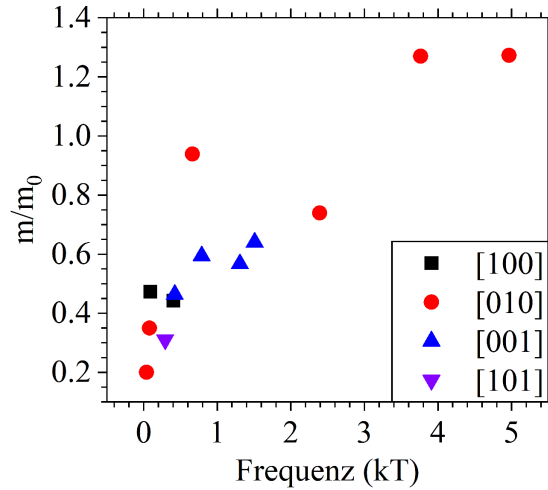


Abbildung 77: Effektive Massen gegen die Frequenz der jeweiligen Oszillation

denen feldabhängige Daten ermittelt werden konnten.

$$\ln(AB^{\frac{1}{2}} \sinh(\alpha m^* \frac{T}{B})) = \text{const} - \alpha m^* T_D * B^{-1}$$

A steht in diesem Fall für die jeweiligen Messwerte bzw. die jeweiligen Betragswerte der gestaffelten Fourieranalysen, die Temperatur T ist für jeden Datensatz jeweils konstant. Die genaue Herleitung ist in Kap. 2.3 nachzulesen. Für die [101]-Richtung ist die Dingle-Auftragung in Abb. 78, die Dingle-Auftragungen aller weiteren Richtungen in Anh. A.7 zu sehen. Darin sind durchweg linkerhand die Datenpunkte direkt gegen das inverse Feld B^{-1} aufgetragen, rechterhand in der Dingle-Auftragung. Es sind nur die Datensätze jener Temperaturen abgebildet, für welche mindestens drei Punkte ermittelt werden konnten bzw. sich eine sinnvolle Dingle-Auftragung verwirklichen lies. Dies lässt sich im Fall der [101]-Richtung in Abb. 78(b) nachvollziehen. Darin ist die Dingle-Auftragung zu sehen, welche direkt aus Abb. 78(a) hervorgeht, in welchem die Daten auch bei hohen inversen Feldern keine auffällige Schwankung aufweisen. Für die Dingle-Auftragung ist dies dagegen der Fall (je höher die Temperatur des Datensatzes, desto deutlicher). Das zeigt, wie empfindlich die Dingle-Auftragung auf schon geringe Abweichungen oder Auslesefehler in den ursprünglichen Daten reagiert. Aus diesem Grund fehlen mehrere Frequenzen, für welche zwar die effektive Masse, jedoch keine sinnvolle Feldabhängigkeit bzw. Dingle-Auftragung bestimmt werden konnte.

Für jeden Datensatz ist die lineare Anpassung mit eingezeichnet. Über den Zusam-

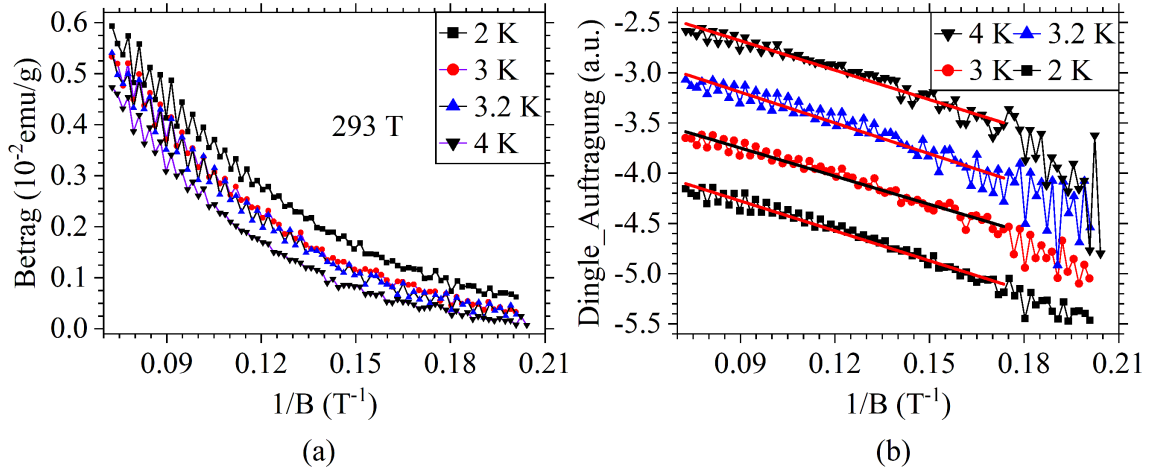


Abbildung 78: a) Feldabhängige Auftragung der Oszillationsmaxima, welche direkt aus den Messungen in [101]-Orientierung entnommen wurden. Der Datensatz für 2 K entspricht den Datenpunkten, welche in Abb. 74(b) direkt ausgelesen wurden
 b) Dingle-Auftragung der Datensätze aus Abb. (a) mit linearer Anpassung. Diese wurde aufgrund der starken Abweichungen bei höheren inversen Feldern nur bis ca. 0.174 T^{-1} durchgeführt.

menhang von Dingle-Temperatur T_D und der Steigung n

$$T_D = n/(-\alpha m^*) \quad (43)$$

lässt sich aus der Steigung n der linearen Anpassungen die Dingle-Temperatur T_D für alle auswertbaren Frequenzen bestimmen. Sämtliche Werte für T_D sind in Anh. A.7 in Tab. 34 angegeben, die Mittelwerte in Tab. 26(c).

Insgesamt konnten somit in vier Richtungen siebzehn Frequenzen der dHvA-Oszillationen detektiert werden. Für dreizehn dieser Frequenzen konnte die effektive Masse (s. Tab. 26(a) und (b)) der an der Oszillation beteiligten Elektronen und mit dieser von acht Frequenzen die Dingle-Temperatur bestimmt werden (s. Tab. 26(c)).

Anhand der Daten nach Klotz et al. [101] ist zudem ein direkter Vergleich der effektiven Massen in [010]-Richtung möglich (s. Tab. 27). Alle Frequenzen, welche anhand von Abb. 73 bestimmt wurden, sind in deren Fall ebenfalls gemessen worden, wenngleich für eine Frequenz von 664 T der am besten passende Wert mit 800 T eine starke Abweichung zeigt. Hinsichtlich der effektiven Massen stimmen besonders für die Frequenzen von 38 T/39 T und 2392 T/2390 T die sich ergebenden Werte mit Abweichungen von 0% bzw. 4% hervorragend überein. Wenngleich die

F_{gem}	664 T	2392 T	3766 T	4966 T	38 T	80 T
m_{gem}^*	0.939	0.7395	1.2698	1.2724	0.2005	0.3495
F_{Klotz}	800 T	2390 T	3780 T	4950 T	39 T	89 T
m_{gem}^*	1.1	0.71	0.87	1.5	0.2	0.67

Tabelle 27: Vergleich der effektiven Massen aus Tab. 26(b) in [010]-Richtung mit ihren Entsprechungen nach Klotz et al. [101] darunter

weiteren Werte für die effektiven Massen mit bis zu 91% im Fall der Frequenz 80 T/ 89 T stärker voneinander abweichen, so liegen doch deren Absolutwerte durchweg in der gleichen Größenordnung. Da sowohl die Anzahl der Messwerte für die jeweilige Frequenz wie auch die genaue Berechnung der Mittelwerte des inversen Magnetfelds die sich ergebende eff. Masse nach Formel 25 beeinflussen, rührt diese Abweichung wohl primär daher. Khan et al. [96] beziffern die effektive Masse der 40 T-Frequenz mit 0.18, was ebenfalls zum Wert für m_{gem}^* in Tab. 26(b) für 38 T passt.

Bezüglich der Dingle-Temperatur machen Klotz et al. keine Angaben. Khan et al. geben dagegen in ihrem ergänzenden Material für die Oszillationsfrequenz von 40 T gemessen bei einem Winkel von 28° zwischen B-Feld und b-Achse einen Wert von 8 K an [96]. Im hiesigen Fall wurde diese mit 2.1 K bestimmt. Wie in Kap. 2.3 besprochen, spiegelt die Größe der Dingle-Temperatur die Probenqualität wider. Wenngleich die Orientierung nicht absolut identisch ist, deutet ein beinahe vierfacher Wert seitens Khan et al. stark auf eine höhere Qualität für Probe ASC_119_a hin. Hierfür spräche auch, dass die Oszillationen seitens Khan et al. in allen Orientierungen erst zwischen 10 T und 15 T beginnen.

Neben der Bestimmung der effektiven Massen und Dingle-Temperaturen ragen die durchgeführten Messungen in [101]-Richtung als besonders geeignet für die Bestimmung der Probenqualität heraus. Während in den drei anderen Richtungen ausnahmslos mehrere Frequenzen bestimmt wurden, liegt in [101]-Richtung nur eine einzelne dominante Frequenz vor, welche bis zu hohen Temperaturen und niedrigen Magnetfeldern nachweisbar ist. Diese einzelne Frequenz erfordert keine gestaffelte Fourieranalyse und erlaubt somit eine Bestimmung der effektiven Masse und der Dingle-Temperatur direkt aus der Abnahme der Maxima in den Messdaten in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld.

Messungen an Magnesium seitens Aoki et al. [107] deuten zudem auf eine mögliche

Winkelabhängigkeit der Dingle-Temperatur bezüglich des angelegten Magnetfeldes hin. Da auch im hiesigen Fall für verschiedene Richtungen und Frequenzen unterschiedliche Werte für T_D ermittelt wurden, ist dies durchaus möglich. Die Betrachtung einer einzelnen Kristallrichtung schließt daher auch diese potentielle Fehlerquelle aus.

Im Weiteren werden die Magnetisierungsmessungen zum Vergleich der Probenqualität in [101]-Richtung durchgeführt.

6.6.2. Einfluss thermischer Behandlung

Weitere Kristalle wurden den Züchtungen ASC_113, ASC_117, ASC_119 und ASC_123 entnommen und im MPMS in [101]-Richtung gemessen. Diese sind in Anh. A.8, Abb. 106 zu sehen. Alle Kristalle (einschließlich ASC_119_a), deren Messungen in dieser Graphik abgebildet sind, wurden nicht! thermisch behandelt und sind somit in ihrem Zustand direkt nach der Züchtung bzw. Zentrifugierung gemessen. Zusätzlich angegeben ist darin für jede Probe die jeweilige Masse, mit welcher das Rohsignal in emu/g umgerechnet wurde, ihre jeweilige Buchstabenkennzeichnung (z.B. ASC_113_a) und der Abstand des letzten und vorletzten Maximums vor Erreichen des Maximalfeldes von 7 T.

Während die Proben aus ASC_113 allesamt vergleichbare Maximalamplituden bei 7 T zeigen, sind für jene aus ASC_117 deutliche Unterschiede zu erkennen. Während ASC_117_a nur eine Amplitude von $\frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$ emu/g aufweist, sind für ASC_117_c und ASC_117_d bei 7 T die größten Amplituden der gesamten Auswahl zu erkennen, selbst unter Einbezug des Untergrundrauschens im Fall von ASC_117_c. Die Proben aus ASC_119 und ASC_123 liegen dagegen wieder eher im Bereich der Proben aus ASC_113.

Diese Messungen zeigen zum einen, dass weder ein lineares Abkühlen, noch ein oszillierendes Abkühlen über den Liquidus erkennbaren Einfluss auf die Oszillationsamplitude hat. Auch die Kühlrate, welche während der Züchtung eingestellt wurde und damit die Zeit, in welcher die Kristalle kontrolliert wachsen konnten, hat keinen erkennbaren Einfluss. So haben die Kristalle aus Züchtung ASC_117, welche mit 50°C/Std die höchste Kühlrate aufwies, die höchsten Maximalamplituden bei 7 T. Die deutlichen Unterschiede innerhalb der Kristalle aus Züchtung ASC_117, insbesondere zwischen ASC_117_a und ASC_117_d zeigen jedoch auch, dass weitere Einflussfaktoren bestehen müssen, da beide Kristalle aus der gleichen Züchtung stammen und damit vorher alle das gleiche Temperaturprogramm durchlaufen ha-

ben.

Der massive Einfluss thermischer Behandlung wurde anhand von Probe ASC_113_c deutlich, welche vergleichbar zu ASC_119_a abgeschliffen werden sollte. Für einen solchen Schliff wird der Probenkristall auf eine Schleifplattform aus Kupfer geklebt. Der hierfür notwendige Kleber wird vorher auf die Plattform aufgebracht, zusammen mit dieser erhitzt und verflüssigt. Nach Aufbringen des Kristalls wird der Leim abgekühlt, der Schliff durchgeführt und der Kristall durch anschließendes Erhitzen wieder entfernt.

Im Fall von ASC_113_c wurde der Kleber bei zu hoher Temperatur (ca. 200°C) verflüssigt und damit auch der Kristall entsprechend erhitzt und mit der Schleifplattform abgekühlt ⁴⁸. Eine anschließende Messung der Quantenoszillationen in [101]-Richtung bei 2 K wies einen starken Rückgang der Amplitude auf 12% des ursprünglichen Werts auf (s. Abb. 79 Messkurve 1 und 2).

Im Anschluss wurde der Kristall testweise in Modell I platziert, für 60 Minuten auf 250°C gehalten und anschließend mit 2°C/Std auf 100°C abgekühlt. Eine anschließende Messung in [101]-Richtung bei 2 K zeigte eine klare Erhöhung der Amplitude auf 56% der ursprünglichen Amplitude (s. Abb. 79 Messkurve 3). Um das Ergebnis zu prüfen, wurde der Kristall erneut auf der Schleifplattform auf 210°C erhitzt und anschließend in Aceton abgeschreckt. Die darauf folgende Messung zeigte noch schwächere Oszillationen von nur noch 4% des ursprünglichen Zustands (s. Abb. 79 Messkurve 4).

Daraufhin wurde der Kristall erneut in Modell I eingebracht, auf 250°C für 60 Minuten gehalten und anschließend mit 1°C/Std auf 150°C abgekühlt. Die darauf folgende Magnetisierungsmessung in [101]-Richtung bei 2 K zeigte eine 94% -ige Wiederherstellung der Oszillationsamplitude. Dieses Verhalten ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf den strukturellen Phasenübergang von β -PdBi zu α -PdBi bei 210°C zurückzuführen (s. Abb. 49). Mit Überschreiten dieser Temperatur wandelt sich die α -Phase in die β -Phase um. Das anschließende schnelle Abkühlen bewirkt eine unkontrollierte und vermutlich unterkühlte Rückumwandlung in die α -Phase, was entweder starke Verzerrungen/Spannungen oder eine sehr feine Körnung zur Folge gehabt haben könnte. Zwar wurde die Textur des Kristalls nicht überprüft, jedoch weist zum Unterschied zwischen der ersten und zweiten Amplitudenverringerng (s. Abb. 79 Messkurve 2 und 4) darauf hin. In Ersterer wurde die Probe auf der massiven

⁴⁸Dies geschah unbeabsichtigt, da die Temperatur der Heizplatte auf eine zu hohe Temperatur eingestellt war

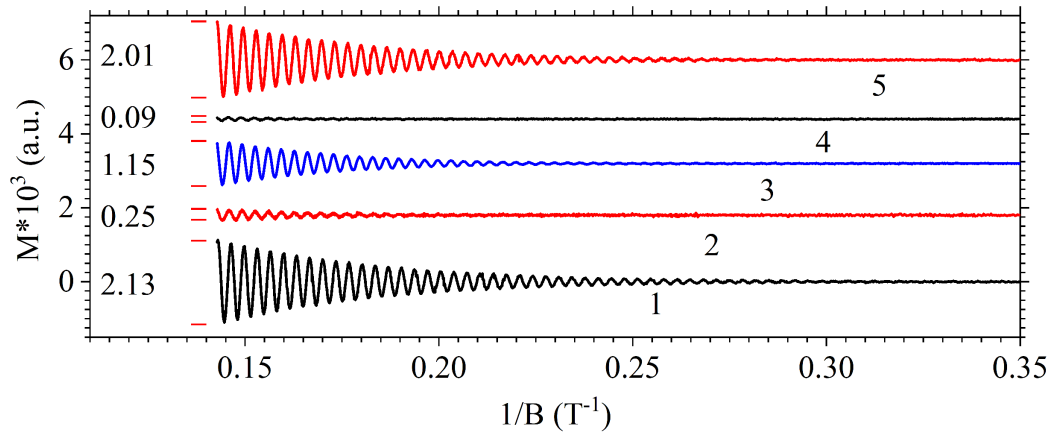


Abbildung 79: Thermische Behandlung der Probe ASC_113_c. Kurve 1 zeigt den ursprünglichen Zustand, Kurve 2 und 4 zeigen die Zustände nach schnellem Abkühlen, Kurve 3 und 5 zeigen die Zustände nach thermischem Ausheilen. Alle Messkurven sind vertikal zueinander verschoben

Kupferplattform abgekühlt, wodurch der strukturelle Phasenübergang wenige Minuten Zeit hatte. In Letzterer wurde die Probe direkt in Aceton abgekühlt und der strukturelle Phasenübergang in wenigen Sekunden vollzogen, weshalb die Amplitude von Messkurve 4 nur etwas mehr als ein Drittel von Messkurve 2 beträgt.

Hinzu kommen die Prozesse des Ausheilens (s. Abb. 79 Messkurve 3 und 5). In diesen wurde der Phasenübergang kontrolliert in mehreren Stunden vollzogen. Der Unterschied des Ausheilungsgrads liegt in den Kühlraten, welche sich beim ersten Mal auf $2^\circ\text{C}/\text{Std}$, im zweiten Fall auf $1^\circ\text{C}/\text{Std}$ belief.

Weitere 4 α -PdBi-Kristalle verschiedener Züchtungen wurden ebenfalls getempert, um eine etwaige Ausheilung und eine Verbesserung der Quantenoszillationen zu bewirken (s. Abb. 80). ASC_117_a, ASC_119_a und ASC_123_a wurden für 24 Stunden bei 205°C gehalten und anschließend mit dem Ofen abgekühlt. Zusätzlich wurde Probe ASC_119_a ein zweites Mal zusammen mit ASC_117_d für 24 Stunden bei 205°C gehalten und anschließend in 40 Stunden auf 195°C abgekühlt⁴⁹.

Die drei entsprechenden Proben zeigen darin einen deutlichen Anstieg der Oszillationen allein aufgrund des 24-stündigen Haltens bei 205°C (Temperaturanzeige des Muffelofens). Zusätzlich ist der Einfluss der Kühlrate im Vergleich von der roten und blauen Kurve von ASC_119_a zu sehen. Die blaue Kurve entspricht dabei

⁴⁹Der Zustand nach der ersten Behandlung entspricht dem Zustand für die Messungen aller Raumrichtungen im PPMS (s. Kap. 6.6.1). Die zweite Behandlung wurde danach! durchgeführt.

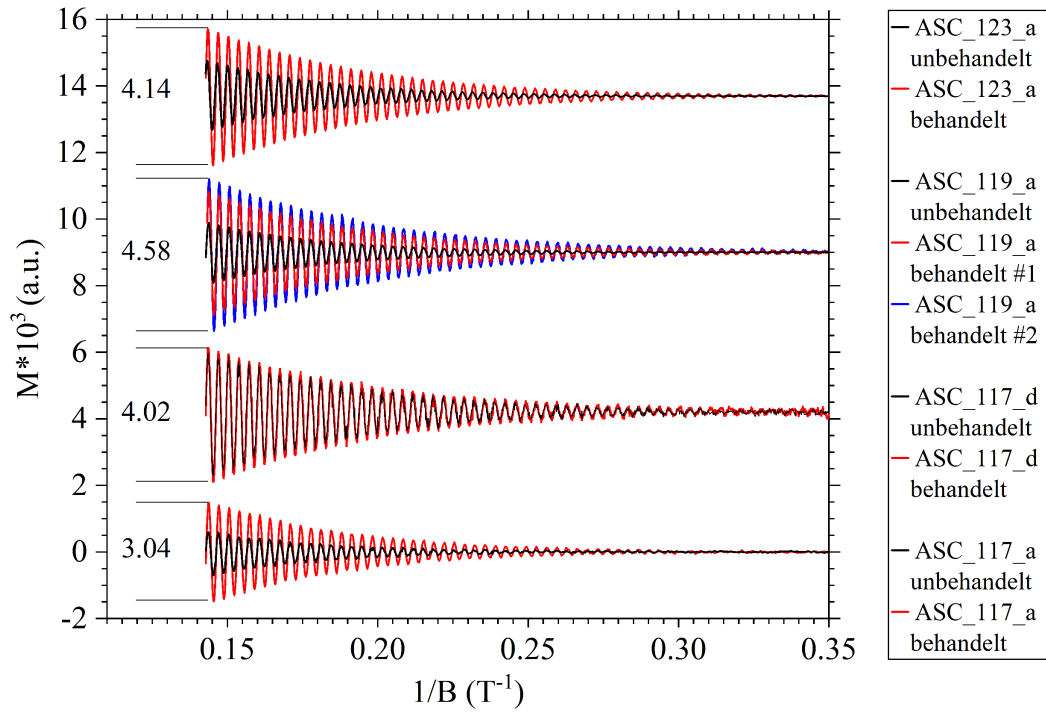


Abbildung 80: Auswirkungen des Temperns auf die Proben ASC_117_a, ASC_117_d, ASC_119_a und ASC_123_a

	ASC_117_a	ASC_117_d	ASC_119_a	ASC_123_a
Unbehandelt	3.0	1.29	2.8	2.9
#1	2.0	1.19	1.5	1.4
#2			1.2	

Tabelle 28: Dingle-Temperaturen T_D (K) für die thermisch behandelten Proben, gemessen in [101]-Richtung bei 2 K ($m^* = 0.3104$). Es sei beachtet, dass der Wert für T_D für ASC_119_a nach der ersten Behandlung nicht direkt mit dem Wert von 2.2 K in Tab. 26(c) und Tab. 34 verglichen werden kann, obwohl die Proben den gleichen Zustand hatten, da unterschiedliche Feldbereiche und Geräte für Messung und Berechnung verwendet wurden.

dem Maximum, das durch thermische Behandlung erreicht werden konnte. Im Fall von ASC_117_d konnte dagegen nur eine geringe Erhöhung der Amplitude bewirkt werden.

Neben der reinen Amplitude wurde auch für diese Proben T_D als weitere Quantifizierung für alle Proben bestimmt. Da sie nur bei 2 K aufgenommen wurden, war eine separate Bestimmung von m^* nicht möglich, weshalb der Wert aus Tab. 26(b) für die Frequenz 292 T in [101]-Richtung verwendet wurde (0.3104). Die Bestimmung von T_D selbst wurde wie in den Abbildungen 74(b) und 78(b) zu sehen durchgeführt. Die Werte sind in Tab. 28 nachzulesen. Die dort berechneten Werte für T_D zeigen, dass der in Kap 2.3 vorhergesagte Zusammenhang **„je niedriger T_D , desto höher die Probenqualität“** klar bestätigt werden kann.

6.6.3. Bridgman

Für einen unabhängigen Vergleich der hergestellten α -PdBi-Kristalle, wurden seitens der Arbeitsgruppen Prof. J. Wosnitza⁵⁰ und Prof. D. Kaczorowski⁵¹ vier α -PdBi-Kristalle zur Verfügung gestellt. Diese stammen aus jener Züchtung, welche auch in den Messungen von Klotz et al. [101] verwendet wurden. Diese wurden über die Bridgman-Methode aus einer kongruenten Schmelzlösung unter Nutzung des dystektischen Punkts von β -PdBi hergestellt. Auch diese wurden im MPMS bis maximal 7 T in [101]-Richtung gemessen. Drei von diesen sind in Abb. 81 zusammen mit ASC_119_a (nach zweiter thermischer Behandlung) im direkten Vergleich zu sehen. Die mittlere effektive Masse wurde hierbei für Bridgman-Probe 4, für welche die Oszillationen für 2–6 K ($\Delta = 1$ K) aufgenommen wurden, mit 0.3066 bestimmt und ebenfalls für Bridgman-Probe 2 und 3 (nur bei 2 K gemessen) verwendet. Da dieser Wert nahezu identisch ist zu jenem aus Tab. 26(b) für [101]_292 T, beweist dies, dass die effektive Masse, wie bereits für die Werte in Tab. 28 angenommen, für eine Oszillation bestimmter Frequenz und Messrichtung unabhängig von der Probe selbst ist.

Es wird deutlich, dass selbst die stärksten Oszillationen nach thermischer Behandlung in ASC_119_a bei 7 T von den Proben der anderen Arbeitsgruppe um etwa

⁵⁰1) Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD-EMFL) und Würzburg-Dresden
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 01328 Dresden, Deutschland

2) Institut für Festkörper- und Materialphysik, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Deutschland

⁵¹Institut für Tieftemperatur- und Strukturphysik, Polnische Akademie der Wissenschaften, 50-950 Breslau, Polen

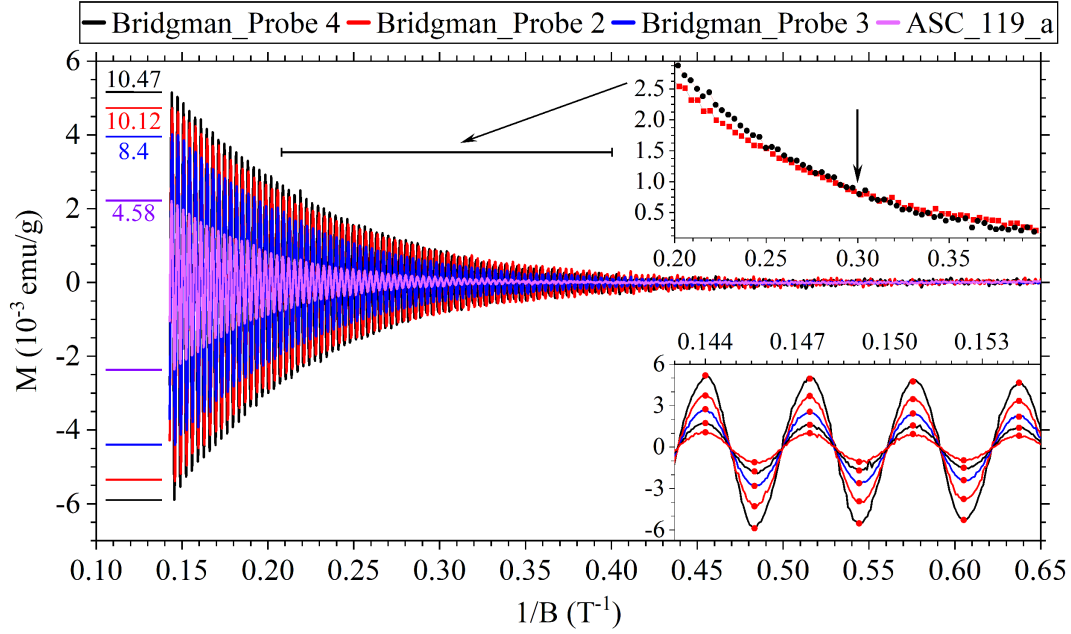


Abbildung 81: Magnetisierungsmessung der Bridgman-Proben 2, 3 und 4 im direkten Vergleich mit ASC_119_a nach zweiter thermischer Behandlung (s. Abb. 80)

Oberer Einsatz: Positive Maxima der Bridgman-Proben 2 und 4 um 0.3 T^{-1} , wo Probe 2 von Probe 4 unterschritten wird

Unterer Einsatz: Erste 7 Maxima der Messung an Bridgman-Probe 4 bei 2–6 K zur Bestimmung der mittleren effektiven Masse

das 1.8–2.3-Fache übertroffen werden. Auch der Beginn der Oszillationen liegt im Fall der Bridgman-Proben bei etwa $2 \text{ T}/0.5 \text{ T}^{-1}$ im Vergleich zu $3 \text{ T}/0.33 \text{ T}^{-1}$ für ASC_119_a. Die Werte für T_D , welche für die drei Bridgman-Proben berechnet werden konnten, unterschreiten T_D von ASC_119_a ebenfalls deutlich (s. Tab. 29). Wenngleich dies ein unerwartetes Ergebnis ist, so zeigen diese Referenzproben jedoch auch, in welchem Ausmaß die Oszillationen noch verstärkt werden können, was der Hauptgrund für die Züchtungen im Bereich oberhalb von 50 at.-% Pd war. Der grundsätzliche Trend einer niedrigeren Dingle-Temperatur mit steigender Probenqualität wird von ASC_119 über Bridgman-Probe 3 bis hin zu Bridgman-Probe 2 und 4 hierbei jedoch bestätigt. Des Weiteren ist auch zu sehen, dass Bridgman-Probe 2 trotz leicht niedrigerer maximaler Amplitude bei 7 T mit 1.0 K einen besseren Wert für T_D erreicht als Bridgman-Probe 4 mit 1.15 K. Wie in Abb. 81 zu sehen, fällt die Amplitude von Bridgman-Probe 4 stärker ab als Bridgman-Probe 2 und unterschreitet deren Amplitude bei ca. 0.3 T^{-1} . Da T_D gerade mit dem Abfall der Amplitude bei steigendem inversen Feld zusammenhängt (je stärker, je höher),

ASC_119_a	Bridgman-Probe_2	Bridgman-Probe_3	Bridgman-Probe_4
1.65	1.0	1.44	1.15

Tabelle 29: Dingle-Temperaturen T_D (K) für ASC_119_a und die Bridgman-Proben 2, 3 und 4. Der Zustand von ASC_119_a ist identisch zu jenem nach zweiter Behandlung in Abb. 80. Der Unterschied des Absolutwerts von T_D zu Tab. 28 hängt erneut mit der Auswertung zusammen.

spiegelt sich dieses Verhalten direkt in den Werten für T_D wider.

Darüber hinaus sei hierbei auf einen weiteren Aspekt hingewiesen. Während sämtliche Kristalle aus dem Bereich <50 at.-% Palladium stabförmig waren, wiesen die Bridgman-Proben eine Plättchenform auf. Laue-Beugung konnte die [010]-Richtung als senkrecht zur Plättchenoberfläche identifizieren. Da die [101]-Richtung senkrecht zur [010]-Richtung und damit in der Plättchenebene lag, war eine Ausrichtung der Laue-Proben in [101]-Richtung möglich, um die dort erwartete, einzelne Oszillationsfrequenz zum Vergleich zu nutzen. Das tatsächliche Auftreten dieser einzelnen Oszillation gleicher Frequenz in den Messungen an den drei Bridgman-Proben, zu sehen in Abb. 81 untermauert die Orientierung aus Kap. 6.5.3.

6.6.4. Proben aus Pd-reicher Schmelzlösung

Aufbauend auf den Ergebnissen der bisherigen Magnetisierungsmessungen wurden aus der Züchtung ASC_138 sowohl Proben aus dem Plättchenverbund, wie auch aus dem Konglomerat am Tiegelboden entnommen und in [101]-Richtung gemessen. Sämtliche Proben wurden identisch zu ASC_119_a vorher für 24 Stunden bei 205°C getempert und in 40 Stunden auf 195°C abgekühlt (s. Kap. 6.6.2). Die im Folgenden erwähnten Proben sind in diesem Fall in Abb. 66 mit ihrer jeweiligen Bezeichnung abgebildet. Sämtliche aufgenommenen Messkurven sind in Anh. A.8, Abb. 107 abgebildet, aufgetragen gegen das inverse Feld.

Diese zeigen, dass ASC_138_a-f, welche aus dem Plättchenverbund stammen, durchweg kleinere Amplituden aufweisen im Vergleich mit jenen, welche aus dem Konglomerat am Tiegelboden gebrochen wurden (ASC_138_g-j). Dies ist einerseits durch die Reste eutektischer Schmelzlösung auf der Probenoberfläche (s. Abb. 66(b)) erklärbar, da hierdurch mit einem Fehler der tatsächlichen Masse des α -PdBi-Kristalls zu rechnen ist, welche kleiner als das nominelle Probengewicht ausfiel. Gleichzeitig ist die Art und Weise, wie die Plättchen während der Züchtung gewachsen sind, un-

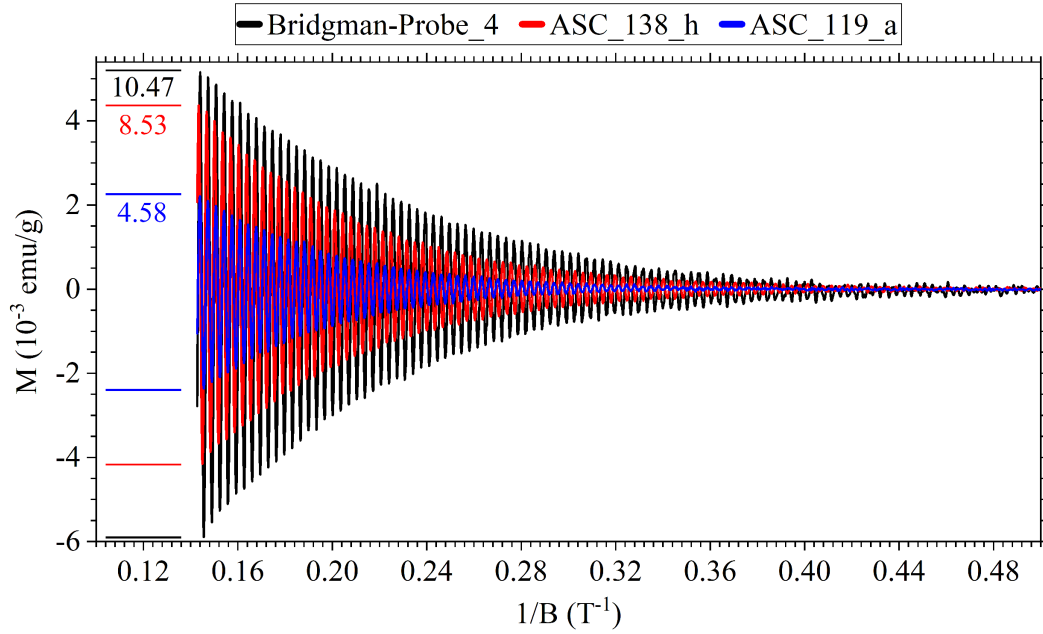


Abbildung 82: Bridgman-Probe 4 , ASC_138_h und ASC_119_a zum Vergleich der Proben höchster Oszillationsamplitude (zu diesem Zeitpunkt, s. Kap. 6.8) aus den drei verschiedenen Züchtungsansätzen Bridgman, Pd-armen Schmelzfluss und Pd-reichen Schmelzfluss

klar (s. Kap. 6.5.2). Somit kann der Unterschied mit den Bulkkrystallen auch strukturelle Gründe aufgrund des Wachstums haben. Innerhalb dieser hat ASC_138_h die höchste Amplitude, welche zumindest ASC_119_a deutlich übertrifft. Zum direkten Vergleich mit der Synthese im Pd-armen Bereich und mit der Bridgman-Methode sind ASC_119_a, ASC_138_h und Bridgman-Probe 4 in Abb. 82 gemeinsam abgebildet.

Daraus wird ersichtlich, dass die maximal erreichte Amplitude aus dem Schmelzfluss noch einmal erhöht werden konnte, jedoch trotz der Züchtung auf der Pd-reichen Seite die höchste Amplitude der Bridgman-Proben nicht erreicht oder übertroffen wird. Dennoch liegt ASC_138_h im Qualitätsbereich der Bridgman-Proben und übertrifft dabei zumindest jene von Bridgman-Probe 3 (s. Abb. 81). Darüber hinaus geben die Ergebnisse in Kap. 6.8 Grund zu der Annahme, dass für ASC_138_h durchaus noch eine Erhöhung der Oszillationsamplitude im Lauf der Zeit zu erwarten ist. Die Dingle-Temperaturen in Tab. 30 zeigen zudem, dass die Qualität von ASC_138_h in diesem Punkt mit den Bridgman-Proben konkurrieren kann. So ist ihr der Wert für T_D mit 0.7 K kleiner im Vergleich zu den Werten der Bridgman-Proben (s. Tab. 29).

Bridgman-Probe_2	Bridgman-Probe_4	ASC_138_h	ASC_119_a
1.0	1.15	0.7	1.65

Tabelle 30: Dingle-Temperaturen T_D (K) für Bridgman-Probe_4, Bridgman-Probe_2, ASC_138_h und ASC_119_a. Der Zustand von ASC_119_a ist identisch zu jenem nach zweiter Behandlung in Abb. 80. Für ASC_138_h wurde für m^* der Wert 0.3108 aus Tab. 26(b) verwendet.

6.7. Stöchiometrie und Reinheit

Zur Überprüfung der Probenreinheit wurde eine ungeschliffene α -PdBi-Probe und eine geschliffene aus Pd-armer Schmelzlösung, dazu ein Stück von Bridgman-Probe 3 und ein Kristall aus ASC_138 (s. Abb. 66(d)) gemörsert und jeweils ein Pulverröntgendiffraktogramm aufgenommen (s. Abb. 83). Daraus wird ersichtlich, dass ohne einen vorherigen Schliff deutliche Spuren von α -PdBi₂ nachweisbar sind, jedoch selbst im Fall eines auf allen Seiten geschliffenen Kristalls Reste von PdBi₂ erkennbar sind. Im Fall von Bridgman-Probe 3, welche ebenfalls völlig ungeschliffen war, ist dagegen kein α -PdBi₂ nachweisbar, ebenso wenig für jenen Kristall aus Züchtung ASC_138, wobei dies für beide Proben auch nicht zu erwarten war.

Da aus zeitlichen Gründen nicht jeder gemessene Kristall abgeschliffen werden konnte, heißt dies primär, dass die Massen der Proben aus Pd-armer Schmelzlösung, welche zur Normierung von emu auf emu/g verwendet wurden, von der tatsächlichen Menge an α -PdBi abweichen. Dennoch sollte diese Abweichung keinen Faktor 1.8–2.3 oder mehr in den Oszillationsamplituden ausmachen, falls die Normierung im Fall dieser Proben tatsächlich fehlerbehaftet ist. Eine Beeinflussung von α -PdBi₂ auf die parallel vorliegende α -PdBi-Phase und damit auf die Oszillationsamplitude kann natürlich auch nicht ausgeschlossen werden.

Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen bezüglich möglicher Verunreinigungen mittels ICP-Analyse durchgeführt. Hierfür wurden zum einen kleine Mengen der Bridgman-Proben 2, 3 und 4 wie auch insgesamt 6 aus den eigenen Proben stammende Kristalle, der Einfachheit halber mit Flussprobe 1-6 benannt, untersucht. Die Flussproben 1-3 wurden im Bereich unter 50 at.-% Pd hergestellt, 4-6 stammen dagegen aus ASC_138⁵² und wurden damit oberhalb von 50 at.-% Pd hergestellt. Alle 6 Kristalle aus eigenen Züchtungen wurden vor der ICP-Messung thermisch identisch zu ASC_119_a behandelt (24 h bei 205°C, anschließend in 40 Std auf 195°C) und

⁵²4: ASC_138_j, 5: ASC_138_h (Bruchstück), 6: ASC_138_g, s. auch Abb. 66

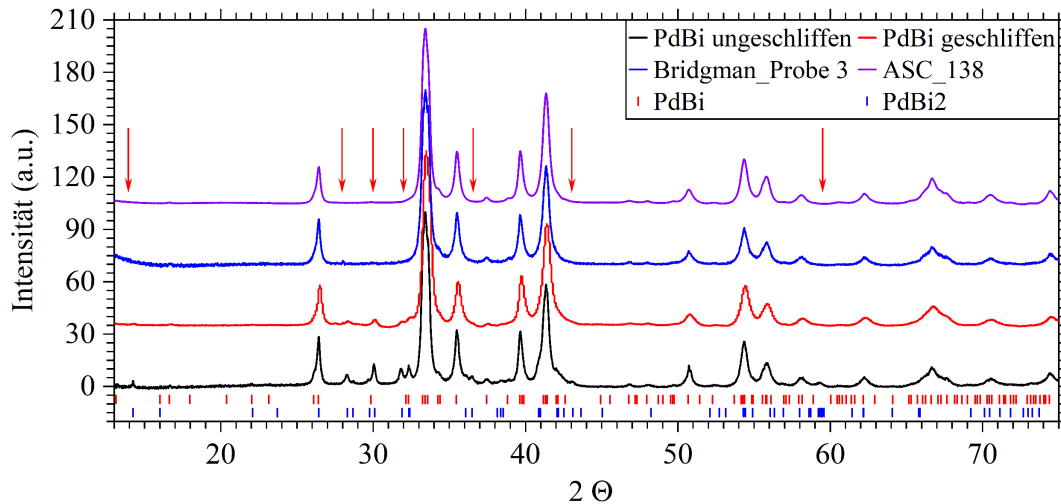


Abbildung 83: Röntgendiffraktogramme an einer Probe der Züchtung ASC_138, Bridgman-Probe 3, einer geschliffenen Probe und einer ungeschliffenen Probe aus Pd-armer Lösung. Bis auf jene Probe aus ASC_138 wurden alle Proben in diesem Fall im *Empyrean Series 2* (s. Kap. 3.2) gemessen.

Die roten Pfeile deuten auf Reflexe, welche eindeutig auf PdBi_2 zurückzuführen sind. PdBi_2 [78], PdBi [89]

im MPMS bei 2 K in $[101]$ -Richtung gemessen. Flussprobe 3 wurde zudem vor der Magnetisierungsmessung und der ICP-Messung auf allen Oberflächen abgeschliffen. Während Fremdelemente wie insbesondere Eisen zwar nachzuweisen, jedoch keinerlei Zusammenhang mit dem Unterschied der Amplituden auszumachen war, konnte für alle Proben ein Bismutüberschuss unterschiedlichen Ausmaßes nachgewiesen werden. In Abb. 84 ist hierbei die Amplitude der Quantenoszillationen bei 7 T gegen den prozentualen Anteil von Bismut (at.-%) aufgetragen. Der Wert für die Amplitude entspricht dabei dem Mittelwert der Beträge der beiden höchsten Maxima (positiv und negativ), um so den Abzug des Untergrunds als Fehlerquelle auszuschließen. Es zeigt sich, dass selbst in den Bridgman-Proben (rot eingezeichnet) ein Bismutüberschuss von 0.5–1.35 at.-% herrscht, obwohl in der untersuchten Bridgman-Probe 3, von welcher ein Pulverröntgendiffraktogramm aufgenommen wurde, kein PdBi_2 nachweisbar war. Die Anwesenheit dieser Phase in geringen Spuren unterhalb der Nachweisgrenze des Diffraktometers ist dennoch nicht auszuschließen. Da jedoch die Bridgman-Proben aus einer Schmelzlösung im atomaren Verhältnis 1:1 hergestellt wurden, ist die Anwesenheit von PdBi_2 nicht zu erwarten. Eher denkbar ist, dass im Fall der Bridgman-Proben und damit auch im Fall der Flussproben Bismut in

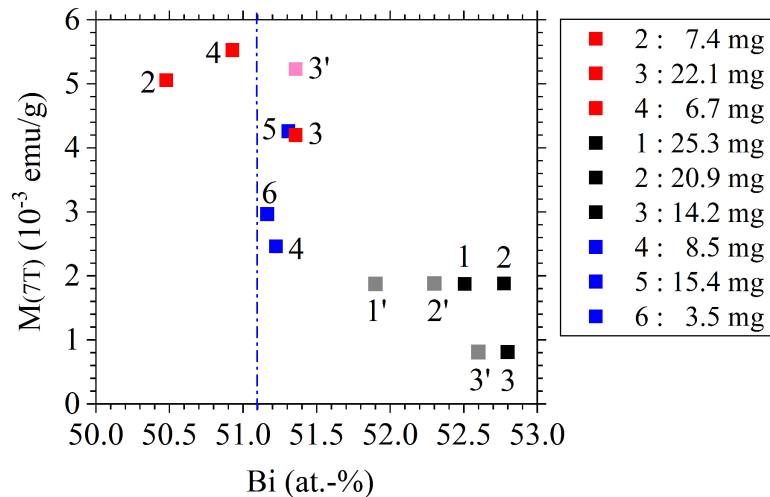


Abbildung 84: Amplitude bei 7 T, berechnet aus dem Mittelwert der höchsten (positiv) und zweithöchsten (negativ) Maximalamplitude für die Bridgman-Proben (rot), die Flussproben 1-3 (schwarz/grau) und die Flussproben 4-6 (blau). Im Fall der Flussproben 4-6 entsprechen diese den Proben ASC_138_j (4), ASC_138_g (6) und einem Bruchstück von ASC_138_h (5). In grau und mit 1'-3' beschriftet sind die Zusammensetzungen der Flussproben 1-3 unter Einbezug einer oberflächlichen Verunreinigung mit α -PdBi₂ von 3 at.-% für 1 und 2 (nicht abgeschliffen) und 1 at.-% für 3. Die Veränderung der Absolutmasse an α -PdBi und die Auswirkung auf die Normierung in emu/g wurde nicht berücksichtigt. Bezüglich Bridgman-Probe 3 ist mit 3' die gemessene Zunahme der Amplitude aufgrund der Lagerzeit (s. Kap 6.8) mit einbezogen. Die vertikale, gestrichelte Linie bezeichnet die von Zhuravlev [108] angegebene Mischbarkeit von Bismut in PdBi.

α -PdBi als Bismutüberschuss gelöst ist. Unterstützt wird diese Annahme von Zhuravlev [108], welcher von einem Homogenitätsbereich für Bismut in PdBi von 50 at.-%–51.1 at.-% berichtet. In Abb. 84 ist die Grenze nach Zhuravlev blau gestrichelt markiert.

Die Flussproben 1-3 liegen mit einem Bismutgehalt zwischen 52.5 und 52.8 at.-% deutlich über den Bridgman-Proben. Gleichzeitig liegt ihre Maximalamplitude durchweg unterhalb von $2 \cdot 10^{-3}$ emu/g, während die Bridgman-Proben zwischen 4 und $5.5 \cdot 10^{-3}$ emu/g liegen. Flussprobe 2 und 3 zeigen dabei nahezu den gleichen Bismutgehalt, jedoch stark unterschiedliche Oszillationsamplituden. Im Vergleich beider ist zu beachten, dass die Oberfläche von Probe 3 abgeschliffen wurde, die Oberfläche von Probe 2 dagegen nicht, weshalb für Probe 3 von einer niedrigeren

oberflächlichen Verunreinigung an PdBi_2 ausgegangen werden kann im Vergleich zu Flussprobe 1 und 2. Unter der groben Abschätzung, dass sich der Anteil an $\alpha\text{-PdBi}_2$ in Flussprobe 1 und 2 (nicht abgeschliffen) auf 3 at.-% beläuft, in Flussprobe 3 (abgeschliffen) dagegen nur auf 1 at.-%, verschöbe sich der tatsächliche Bismutanteil in $\alpha\text{-PdBi}$, skizziert in Abb. 84. Im Endeffekt ist für Flussprobe 3 somit mehr Bismut innerhalb der $\alpha\text{-PdBi}$ -Phase gebunden.

Die Flussproben 4-6 zeigen, dass die Züchtung im Pd-reichen Bereich des Phasendiagramms einen positiven Einfluss auf den Bismutgehalt ausübt. So liegt dieser für alle drei Proben klar unter jenem von Flussprobe 1-3, während die Amplitude durchweg höher ausfällt. Des Weiteren ist für diese Proben ebenfalls keine Anwesenheit von $\alpha\text{-PdBi}_2$ zu erwarten und ebenso wenig im Diffraktogramm nachweisbar, weshalb keine zu Flussprobe 1-3 vergleichbare Korrektur nötig ist. Flussprobe 5 (Bruchstück von ASC_138_h) erreicht dabei, wie schon in Kapitel 6.6.4 ersichtlich, die Amplitude von Bridgman-Probe 3.

Wie später zu sehen, spielt jedoch auch die Lagerzeit der Proben eine Rolle. Angedeutet wird dies durch den Punkt 3' für Bridgman-Probe 3 in Abb. 84, welcher die Oszillationsamplitude der Bridgman-Probe nach einer 10-monatigen Lagerung angibt (s. dazu Kap. 6.8). Da Flussprobe 5 zum Zeitpunkt dieser Magnetisierungsmessung erst einen Monat alt war, wäre für diese Probe und alle weiteren Flussproben bei ähnlicher Lagerzeit ebenfalls eine Erhöhung der Amplitude zu erwarten.

Alle neun Proben gemeinsam betrachtet, zeichnet sich dennoch der Bismutüberschuss in $\alpha\text{-PdBi}$ als einer der Einflussfaktoren auf die Amplitude des Oszillationen ab.

6.8. Ausheilung bei Raumtemperatur

Wie eingangs erwähnt ist α -PdBi ein Supraleiter vom Typ-II. Während bei Magnetfeldern > 2 T dHvA-Oszillationen zu sehen sind, ist somit im Bereich niedriger Felder von 0–50 mT [99] der für einen Supraleiter des Typs II charakteristische Verlauf der Magnetisierung zu erwarten. Der sich dabei vor Erreichen des kritischen Feldes einstellende Abfall der Magnetisierung, in welchem selbige linear mit dem angelegten Feld skaliert, wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$M = \chi_m \cdot H \quad ^{53} \quad (44)$$

Mit der daraus resultierenden Massenssuszeptibilität χ_m (cm^3/g) folgt die Volumensuszeptibilität χ (dimensionslos) über den Zusammenhang

$$\chi = \chi_m \cdot \rho \quad (45)$$

wobei ρ die Dichte des betrachteten Materials darstellt. Im Fall von α -PdBi beträgt diese 12.54 g/cm^3 [89]. Die direkt aus diesem Zusammenhang berechneten Werte für χ seien im Weiteren mit χ^{nom} (nominelle Volumensuszeptibilität) bezeichnet. Aufgrund der Geometrie der Proben ist dabei der sog. Demagnetisierungsfaktor N_M miteinzubeziehen, mit welchem die tatsächliche Volumensuszeptibilität χ^{real} berechnet wird.

$$\chi^{\text{real}} = \frac{\chi^{\text{nom}}}{1 - N_M \cdot \chi^{\text{nom}}} \quad [109] \quad (46)$$

Die Ermittlung der Demagnetisierungsfaktoren sämtlicher Proben ist in Anh. A.9 beschrieben.

Im ersten Schritt wurde für 4 bereits gemessene Proben (ASC_117_a, ASC_117_d, ASC_125_c⁵⁴ und Bridgman-Probe 3) die Magnetisierung bis 7 T bei 2 K im MPMS erneut aufgenommen. Dabei wurde im Bereich von 0 T bis 0.1 T mit kleinerer Rate gemessen (0.2 mT/s bis 0.1 T, 2 mT/s bis 7 T). Der Bereich bis 0.1 T wurde für diese Proben zwar auch im Fall der vorherigen Messungen aufgenommen, jedoch nicht mit identischer Punktdichte. Die fünfte Probe bildete ASC_138_h, welche identisch

⁵³ H in [Oe], M in [emu/g]; B , welches bislang verwendet wurde, entspricht hierbei $\mu_0 H$

1 Oe = $1000/4\pi$ A/m, 1 emu = 10^{-3} Am², $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ N/A², $\mu_0 \cdot 10^4 \text{ Oe} = 1 \text{ T}$

⁵⁴Die Züchtung ASC_125 wurde identisch zu ASC_113 eingewogen und mit Temperaturoszillationen (Heiz- und Kühlrate: 5°C/Std) hergestellt und erbrachte vergleichbare Kristalle, jedoch ohne klare Verbesserung, weshalb diese Züchtungen nur in diesem Kapitel eine Rolle spielt.

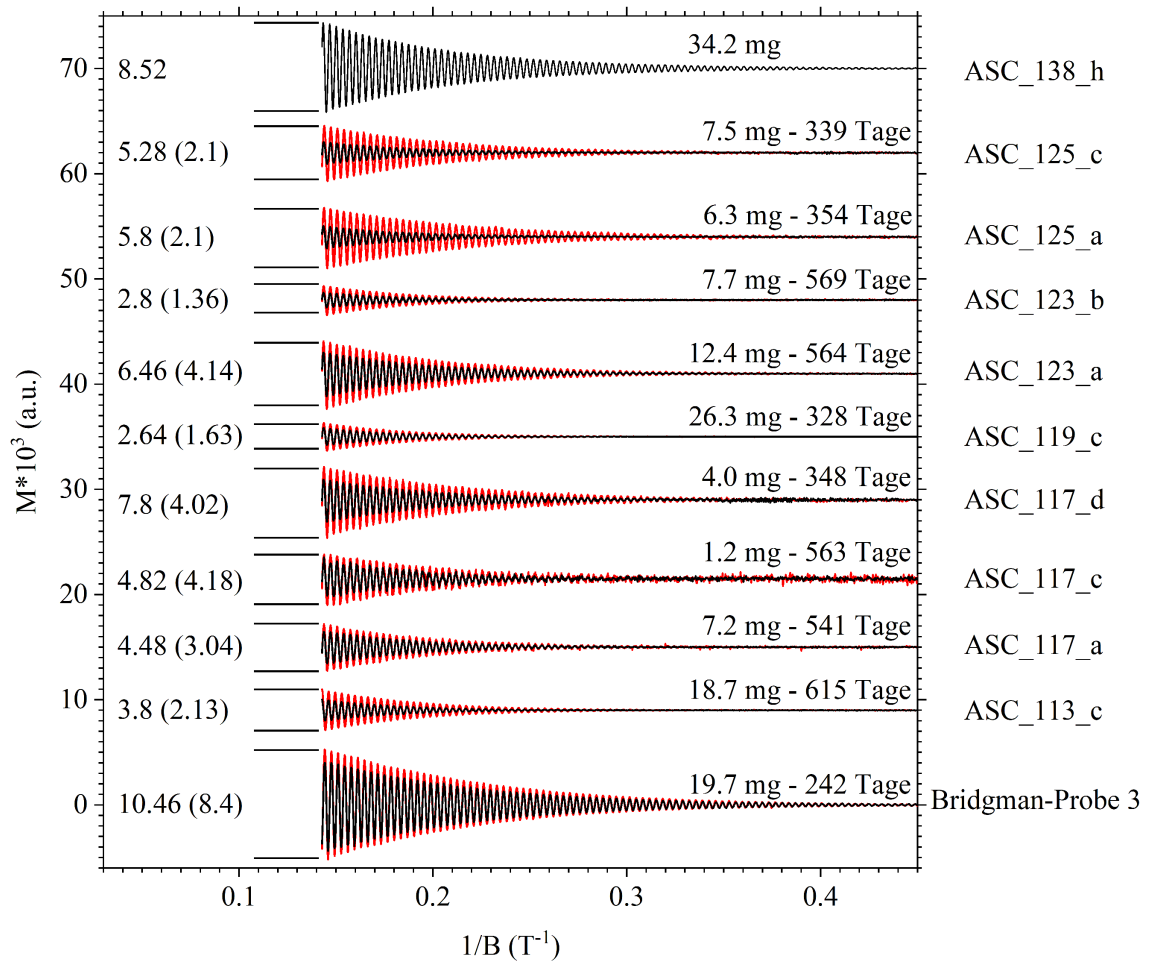
gemessen wurde. Somit sollten 5 absolut gleich aufgenommene Datensätze erreicht werden. Dabei stellte sich jedoch überraschender Weise für alle! 4 erneut gemessenen Proben, Bridgman-Probe 3 mit eingeschlossen, eine größere Oszillationsamplitude verglichen mit der jeweils letzten durchgeführten Messung ein. Diese lagen zwischen 10 und 18 Monaten zurück.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde im Anschluss auf die gleiche Art für alle bereits untersuchten Proben, welche auch im Bereich von 0 T bis 0.1 T eine ausreichende Punktdichte aufwiesen, die Magnetisierungsmessung im MPMS wiederholt. Auch für diese konnte eine Erhöhung der Oszillationsamplitude verzeichnet werden. Die Rohdaten für den Bereich von 2 T bis 7 T sind in Anh. A.8 in Abb. 108(b) zu sehen. Diese zeigen, dass der Grundverlauf der Magnetisierung für hohe Felder (> 2 T) für fast alle Probenpaare trotz des zeitlichen Abstands nahezu deckungsgleich sind. Ein Kalibrierungsfehler seitens des MPMS kann somit ausgeschlossen werden. Nach Abzug des Untergrunds ist die Auftragung gegen das inverse Feld in Abb. 85 zu sehen. Hierbei sei betont, dass alle Proben zwischen den Messungen **in keiner Weise** behandelt wurden, weder durch Temperatur, Druck, Schleifen, Brechen etc., sondern einzig bei Raumtemperatur gelagert wurden.

Das Ergebnis zeigt, dass die Amplitude aller Proben signifikant von 15% im Fall von ASC_117_c bis hin zu 176% im Fall von ASC_125_c zugenommen hat. Da ASC_117, ASC_123 und ASC_125 allesamt einer Pd-armen Schmelzlösung entsprachen, überschreiten somit insgesamt 5 Proben den Wert von $4.58 \cdot 10^{-3}$ emu/g für ASC_119_a (s. Abb. 80), welcher bis zu diesem Zeitpunkt der Maximalwert aller aus Pd-armen Schmelzlösungen gewonnenen Kristalle bei einem Feld von 7 T war.

Da dieses Phänomen erst im letzten Monat der hiesigen Arbeit entdeckt wurde, konnten weitere Untersuchungen zu den verantwortlichen Prozessen innerhalb der Kristalle nicht mehr durchgeführt werden. Da sich die α -Phase bereits bei ca 210°C in die β -Phase umwandelt, ist es denkbar, dass die Versetzungsmobilität in der α -Phase auch bei Raumtemperatur noch groß genug ist, um innerhalb großer Zeiträume Defekte auszuheilen.

Aufgrund der Messungen aller in Abb. 85 gezeigten Proben im Bereich 0–0.1 T auch vor der Lagerzeit mit ausreichender, wenngleich nicht identischer Genauigkeit, konnte zudem ein Vergleich der Volumenssuszeptibilität sowohl vor, wie auch nach der Lagerung gezogen werden. Sämtliche Messungen im niedrigen Feldbereich sind in Anh. A.8 in Abb. 108(a) zu sehen. Für alle Kurven wurde der Bereich von 0 bis



Abbildungung 85: Magnetisierungen sämtlicher Proben gegen das inverse Magnetfeld, welche ein weiteres Mal gemessen wurden, um die Amplitudenerhöhung durch Lagerung der Proben bei Raumtemperatur zu testen. Vorige Messung in Schwarz, Wiederholung in Rot. Die Abstände zwischen letztem und vorletztem Maximum zusammen mit dem zuvor gemessenen in () ist für jede Messung mit angegeben, ebenso wie die Masse und der zeitliche Abstand zwischen beiden Messungen. ASC_138_h ist der Vollständigkeit halber ebenfalls mit angegeben, wenngleich für diese nur eine Messung gezeigt werden kann. Von ASC_125_a und _c abgesehen, sind die schwarzen Kurven in den Abbildungen 79 (ASC_113_c), 80 (ASC_117_a, ASC_117_d, ASC_123_b), 81 (Bridgman-Probe 3), 106 (ASC_117_c, ASC_119_c, ASC_123_b) und 107 (ASC_138_h) wieder zu finden

	N_M	χ_V^{nom}	χ^{real}	Ampl.	χ^{nom}	χ^{real}	Ampl.
Bridgman-Probe 3	0.3333	-1.46	-0.98	4.2	-1.59	-1.04	5.23
ASC_113_c	0.026265	-0.86	-0.84	1.065	-0.92	-0.90	1.9
ASC_117_a	0.0582	-0.87	-0.83	1.52	-0.93	-0.88	2.24
ASC_117_c	0.03571	-0.91	-0.88	2.09	-0.96	-0.93	2.41
ASC_117_d	0.0819	-0.99	-0.91	2.01	-1.01	-0.93	3.4
ASC_119_c	0.055045	-0.89	-0.85	0.81	-0.93	-0.88	1.32
ASC_123_a	0.08698	-0.94	-0.87	2.07	-1.01	-0.93	3.23
ASC_123_b	0.02077	-0.77	-0.76	0.68	-0.81	-0.79	1.4
ASC_125_a	0.037165	-0.79	-0.77	1.05	-0.88	-0.86	2.9
ASC_125_c	0.0625	-0.90	-0.85	1.05	-0.95	-0.90	2.64
ASC_138_h	0.3226	-1.52	-1.02	4.26			

Tabelle 31: Demagnetisierungsfaktoren N_M , nominelle Suszeptibilitätswerte χ^{nom} , reale Suszeptibilitätswerte χ^{real} und die zugehörigen Amplituden (Mittelwert von letztem und vorletztem Maximum) der 11 Proben (10^{-3} emu/g), an welchen zum einen der Ausheilungseffekt bei Raumtemperatur, wie auch der Zusammenhang von Amplitude und Supraleitung aufgezeigt wurde.

20 mT linear angefitet. Die sich ergebende Steigung steht für χ in Gl. 44 und 45. Aus Letzterer ergibt sich χ^{nom} , mit welcher über Gl. 46 mithilfe des Demagnetisierungsfaktors χ^{real} errechnet wird. Die Werte für N_M , χ^{nom} , χ^{real} und die zugehörigen Amplituden aller Proben und Messungen sind in Tab. 31 aufgelistet.

In Abb. 86 sind die Maximalamplituden sämtlicher Proben gegen χ^{real} aufgetragen. Der Zusammenhang von Oszillationsamplitude und supraleitendem Volumenanteil wird dabei eindeutig nachgewiesen. Zum einen verbesserte sich jeweils parallel zur Oszillationsamplitude der zugehörige Wert für χ^{real} für jedes Paar Messpunkte im Einzelnen, zum anderen zeigen alle Proben gemeinsam betrachtet ebenfalls die eindeutige Tendenz höherer Amplitude mit steigendem supraleitenden Volumenanteil. Dabei ist anzumerken, dass die Demagnetisierungsfaktoren für Bridgman-Probe 3 und ASC_138_h aufgrund ihrer Geometrie fehlerbehaftet sind (s. dazu auch Anh. A.9), da die Werte für χ^{real} teilweise unter -1 liegen, was physikalisch unmöglich und direkt auf einen zu niedrig bestimmten Wert für N_M zurückzuführen ist.

Insgesamt legen die Messungen nahe, dass die Amplitude der Quantenoszillationen bis zu einem supraleitendem Volumenanteil von ca. 70% ($\chi^{\text{real}} = -0.7$) auf 0 emu/g abfällt. Dies stellt insbesondere die deutlich stärkere Abhängigkeit der dHvA-Oszillationen von der Probenqualität im Vergleich zur Supraleitung unter Beweis.

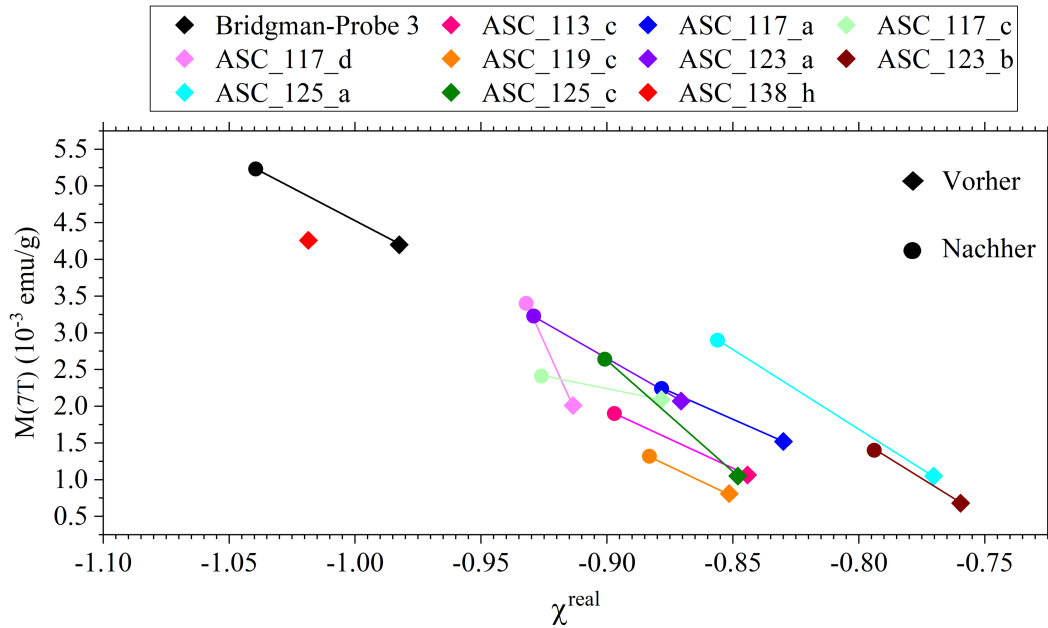


Abbildung 86: Auftragung der Amplitudenmaxima (Mittelwert von letztem und vorletztem Maximum) vor und nach der Lagerzeit der Proben. Gleichfarbige Datenpunkte gehören zur gleichen Probe, quadratische Datenpunkte stehen jeweils für die Messung vor, runde Datenpunkte für die Messung nach der Lagerung. Die Lagerzeiten sind in Abb. 85 nachzulesen

Im Fall von ASC_123_b, welche die niedrigste hier gemessene Amplitude aufweist, liegt χ^{real} immer noch bei -0.76 , d.h. 76% des maximal möglichen Werts, während die Oszillationsamplitude nur noch bei $1.05 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$ (20% von Bridgman-Probe 3 nach der Lagerung) liegt.

Ein Zusammenhang zwischen der Lagerzeit und der Erhöhung der Oszillationsamplitude/Suszeptibilität konnte, wenngleich vorstellbar, nicht festgestellt werden. Hauptgrund hierfür ist vermutlich, dass der Ausheilungsprozess nicht im gesamten Zeitraum zwischen den Messungen der jeweiligen Probe stattgefunden hat, sondern ab einem bestimmten Zeitpunkt abgeschlossen war, von welchem an keine Veränderung mehr vonstatten ging. Somit würden die angegebenen Zeiträume zwischen den Messungen nicht oder nur teilweise die für die jeweilige Verbesserung der Probenqualität tatsächlich nötige Zeit widerspiegeln.

7. Zusammenfassung

Das angestrebte System für die Analyse und Züchtung intermetallischer Phasen konnte erfolgreich optimiert werden. Dies umfasst sowohl die Tiegelkontaktierung zur Steigerung der Sensitivität, wie auch die zuverlässige thermische Stabilität durch die Verwendung temperaturbeständiger Kontaktdrähte. Ebenso wurde eine einfache und gleichzeitig nahezu störungsfreie Verbindung zwischen dem Messdraht und den in die Heizzone führenden Metallstäben ausgearbeitet. Hierbei wird eine Klemmung des Messdrahts an die Spitzen der Metallstäbe mittels einer Edelstahl bzw. Molybdänschraube und einer zugehörigen Mutter genutzt. Die Anwendbarkeit und Reproduzierbarkeit in allen Temperaturbereichen wurde dabei anhand von 8 binären Systemen unter Beweis gestellt. Weiterhin wurde ein direkter Vergleich mit dem etablierten Detektionssystem der DTA erbracht und die Vergleichbarkeit beider Systeme gezeigt.

Im Weiteren wurde das neue Züchtungssystem an der Phase PdBi aus dem Schmelzfluss angewendet, sowohl für Pd-arme Schmelzlösungen im Verhältnis 37(Pd):63(Bi), als auch Pd-reiche Schmelzlösungen im Verhältnis 53(Pd):47(Bi). In beiden Fällen konnten reproduzierbar alle im Phasendiagramm vorhergesagten Phasenübergänge anhand entsprechender Anomalien im Aufheizen und Abkühlen nachgewiesen werden. Über spezielle Vorversuche konnte im Anschluss die genaue Temperaturgrenze zwischen vollständigem und partiellem Aufschmelzen der zu züchtenden Phase ermittelt und anhand derer, für jede Probe, ein passendes Züchtungsprogramm unter Nutzung von Temperaturosillationen zur Keimauslese und Unterdrückung von Unterkühlung erstellt werden. Hierdurch wurde der Temperaturbereich zwischen Liquidustemperatur und vollständiger Erstarrung der Schmelzlösung deutlich effizienter genutzt. Das Auftreten bzw. Ausbleiben von Unterkühlung konnte dabei wie erhofft auch während der Züchtungen beobachtet werden.

Die Schmelzlösungen im Pd-armen Bereich ergaben in allen Fällen Kristalle, welche ausnahmslos stabförmig waren. Innerhalb dieser war eine Vergrößerung von Länge und Durchmesser mit sinkender Kühlrate während der Züchtung nachweisbar. Diese Proben wurden mit über lineares Abkühlen hergestellten Proben sowohl aus dem Züchtungssystem wie auch aus einem herkömmlichen Muffelofen verglichen. Aus jeweils 2 Proben konnten nur in Einer vergleichbare Kristalle nachgewiesen werden, während in den anderen 3 Proben Konglomerate kleiner, verwachsener Kristalle vorlagen.

Im Fall der Pd-reichen Schmelzlösungen wurde nur eine Probe hergestellt. In dieser konnte α -PdBi sowohl in Plättchenform wie auch in eher isometrischer Form nachgewiesen werden. Stäbchenförmige Kristalle wie aus den Pd-armen Schmelzlösungen konnten dagegen überhaupt nicht nachgewiesen werden. Auch hierfür wurden zwei Vergleichsproben identischer Einwaage hergestellt. In beiden Fällen deutete das Ergebnis auf ein unkontrolliertes, schnelles Ausfallen hin. Im Fall der Referenzprobe aus dem Züchtungssystem konnte zudem passend zu diesem Ergebnis deutliche Unterkühlung nachgewiesen werden.

dHvA-Oszillationen wurden an mehreren PdBi-Proben sowohl aus Pd-armer wie Pd-reicher Schmelzlösung gemessen. Dabei wurden an einer Probe aus dem Pd-armen Bereich Messungen bis 14 T in allen drei Hauptrichtungen sowie in der [101]-Richtung erfolgreich durchgeführt. Für einen Teil der auftretenden Frequenzen konnte dabei die zugehörige effektive Masse, wie auch die Dingle-Temperatur ermittelt werden. Des Weiteren konnte unter Nutzung der dominanten Frequenz in [101]-Richtung ein effizienter Vergleich der ausgewählten Kristalle untereinander, wie auch mit den Proben einer weiteren Arbeitsgruppe, welche über das Bridgman-Verfahren hergestellt wurden, gezogen werden. Dieser Vergleich zeigt für alle Proben aus Pd-armer Seite eine deutlich höhere Probenqualität zugunsten der Bridgman-Proben. Die Kristalle aus Pd-reicher Seite wiesen jedoch eine deutlich bessere Qualität auf, welche jene der Bridgman-Proben teilweise erreicht. Ein möglicher Zusammenhang der Kristallqualität, ausgedrückt durch die Amplitude der dHvA-Oszillationen konnte dabei mit im Kristall gelöstem Bismut ermittelt werden.

Neben dem Nachweis der dHvA-Oszillationen und deren Nutzung zum Qualitätsvergleich der Kristalle wurde zudem ein direkter Zusammenhang des supraleitenden Volumenanteils von α -PdBi mit der Amplitude der im jeweiligen Kristall auftretenden dHvA-Oszillationen nachgewiesen. Des Weiteren wurde im Zuge dessen eindeutig ein Ausheilungsprozess von α -PdBi bei Raumtemperatur entdeckt. So wiesen Proben, welche zwischen 10 und 20 Monate unbehandelt gelagert wurden, bei erneuter Messung der Magnetisierung bis 7 T ausnahmslos deutliche Erhöhungen der Oszillationsamplitude um bis zu 176% sowie des supraleitenden Volumenanteils um bis zu 11% auf.

8. Ausblick

Aufgrund der erfolgreichen Detektionen in allen Temperaturbereichen des Ofens steht weiteren Züchtungen, gerade im Bereich über 1000°C, grundsätzlich nichts im Wege. Hauptaugenmerk läge hierbei auf dem Langzeitverhalten dieser Proben in der Ofenumgebung, d.h. insbesondere Oxidationsbeständigkeit und Flüchtigkeit. Weiterhin ist, wie in Kap. 4.4.3 schon erwähnt, für Wolfram/25% Re ($\varnothing = 75\text{ }\mu\text{m}$) und Wolfram/25% Re ($\varnothing = 100\text{ }\mu\text{m}$) die maximal mögliche Temperatur noch nicht ausgereizt, weshalb darüber hinaus auch eine Erhöhung der insgesamt möglichen Maximaltemperatur des Systems über 1300°C hinaus denkbar ist. Noch höhere Anforderungen an Material und Konstruktion seitens der Vakuumstabilität und der Heizer sind hierbei natürlich unabwendbar.

Des Weiteren sind Versuche zur Verwendung metallischer Tiegel wie Tantal zu unternehmen, welche im Laufe dieser Arbeit noch keine Rolle gespielt haben. So wurden nur grundlegende Versuche diesbezüglich unternommen, welche zeigten, dass eine Kontaktierung metallischer Tiegel grundsätzlich möglich ist. Die Langzeitstabilität dieser Kontaktierung, deren Sensitivität sowie mögliche Nebeneffekte wie z.B. das Reaktionsverhalten der Tiegel mit den Kontaktdrähten (W + Ta ?) im Hochtemperaturbereich ist dagegen noch unbekannt.

Auch bezüglich der Steuerung und Detektion des Ofens stehen weitere Verbesserungen an. So besteht die aktuelle Detektion aus Plateauversuchen und Züchtung, welche über den Benutzer miteinander verknüpft sind. Denkbar ist jedoch eine direkte und automatische Detektion der Anomalien, anhand derer das Programm selbst die passenden Züchtungsparameter erstellt. Wie diese Detektion aussehen könnte steht aktuell nicht fest. So ist zum einen das Vorgehen über automatische Untergrundanpassungen und die dort auszulesenden Anomalien denkbar, jedoch auch die Nutzung der Heizleistung zur Detektion, wie schon in Kap. 6.3.3 angedeutet.

Einen weiteren Aspekt stellt der Einsatz der Detektionsmethode für wässrige Lösungen dar, ein Gebiet, welches im Rahmen dieser Arbeit nicht erwähnt, wofür jedoch einige vielversprechende Versuche an Kaliumalaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) durchgeführt wurden. Ob und woran diese Methode eingesetzt wird ist ebenfalls noch unklar. Ein mögliches Einsatzgebiet stellt die Züchtung von Proteinkristallen dar.

Hinsichtlich α -PdBi ist insbesondere die Verbesserung der Kristallqualität bei Raumtemperatur, gerade im Hinblick auf eine Optimierung des der Züchtung folgenden Temperprogramms noch genauer zu untersuchen.

9. Danksagungen

Am Ende dieser Arbeit gilt es, Danke zu sagen. Allen voran gilt dies Herrn Dr. Anton Jesche. Als Betreuer stand er immer mit Rat und Tat zu Seite, war richtungsweisend zur Stelle und verstand es doch auch, Freiraum für eigene Ideen und deren Verwirklichung zu lassen.

Darüber hinaus spreche ich meinen Dank für die finanzielle Förderung im Rahmen des „Zentralen Innovationsprojekts Mittelstand“ (ZIM) des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie aus.

Des Weiteren darf auch Herr Professor Dr. Philipp Gegenwart nicht ungenannt bleiben, an dessen Lehrstuhl (Experimentalphysik VI, Universität Augsburg) dieses Projekt durchgeführt wurde und ohne die dort verfügbaren Messgeräte natürlich kein wissenschaftliches Arbeiten realisierbar wäre. Ebenfalls danken möchte ich der Dresdner Firma *SciDre*, welche Modell I und II konstruiert und Modell II im Zuge dieses Projekts gebaut und zur Verfügung gestellt hatten. Besonderer Dank gilt dabei Herrn Maik Jurischka, Herrn Patrick Schütze und Herrn Paul Sass. Fürderhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Cornelius Krellner, welcher eine schwierige Situation während dieser Arbeit mit gutem Rat zu lösen wusste.

Besonderer Dank gilt auch meiner Familie, allen voran meinem Bruder und meiner Mutter, welche im alltäglichen Wahnsinn immer wieder große Stützen waren.

Ebenso bedanke ich mich bei meinem gesamten Lehrstuhl für die kollegiale Zusammenarbeit. Hervorgehoben sei hierbei Herr Alexander Herrnberger, welcher mit seiner Expertise auf dem Gebiet von Elektro- und Vakuumtechnik jederzeit ein verlässlicher Ansprechpartner war. Nämliches gilt Frau Andrea Mohs, welche sämtliche ICP-Messungen durchgeführt hatte. Ebenso danke ich Frau Christine Schäfer und Frau Birgitta Eisenschmid in Sekretariat und Verwaltung.

Zu guter Letzt seien meine Bürokollegen Maximilian Uhl, Andreas Wörl, Sven Esser und Sebastian Bachus genannt. Der Alltag im Büro war mit ihnen jederzeit geprägt von gegenseitiger Unterstützung bei Fragen und Problemen, wobei immer eine freundschaftliche und ausgelassene Atmosphäre geherrscht hat. Im Rückblick ist dies von unschätzbarem Wert, weshalb ich auch ihnen meinen größten Dank ausspreche.

A. Anhang

A.1. Temperaturumrechnung

Die Umrechnung der Messspannung in die zugehörige Temperatur wurde immer identisch durchgeführt. Da sowohl Messspannung wie auch Temperatur auf den gleichen Startzeitpunkt normiert sind, konnte hierfür anhand der Messzeit aus beiden Datensätzen ein zusammengehöriger Ausschnitt bestimmt werden (zu sehen in Abb. 87(a)). Da die Punktdichte der Messspannung um ein Vielfaches größer ist, musste der Datenausschnitt der Temperatur auf die gleiche Punkteanzahl interpoliert werden wie der Ausschnitt der Messspannung. Dies hat zur Folge, dass beide Messgrößen gegeneinander aufgetragen werden können (s. Abb. 87(b)). Hierbei wurden starke Anomalien wie in diesem Fall aus der Auftragung ausgeschlossen. Abhängig von der Größe des umzurechnenden Bereichs konnte die resultierende Auftragung mit einem Polynom 1ter bis 3ter Ordnung angepasst werden. Dieses Polynom bildet die Umrechnungsgrundlage von Spannung \rightarrow Temperatur. Die hier zu sehende Nicht-Linearität von Spannung und Temperatur hängt mit dem in Gl. 31 Zusammenhang von Widerstand und Spannung aufgrund der Messschaltung zusammen und begründet, warum ein Polynom 1ter Ordnung nur für kleine Messbereiche verwendbar war. Unter Nutzung des jeweiligen Polynoms konnte der gesamte Ausschnitt der Messspannung in die zugehörige Temperatur umgerechnet werden.

Dieses Vorgehen wurde für jeden Heiz- und Abkühlverlauf separat durchgeführt. Eine Ausnahme bilden hierbei die in Abb. 50 gezeigten Heizkurven, welche in Modell I aufgenommen wurden. Aufgrund des Messaufbaus in Modell I, in welchem T1 von oben in die Heizzone geführt und um 180° nach oben gebogen wurde (s. Kap. 4.2.2), konnten die im Aufheizen aufgenommenen Temperaturdaten nicht für eine Umrechnung verwendet werden. Aus diesem Grund wurde in diesem Fall für jede Spannungskurve im Aufheizen die Polynomfunktion verwendet, welche im vorangegangenen Abkühlen ermittelt wurde.

Dieses Problem bestand in Modell II aufgrund der Tatsache, dass T1 nicht mehr von oben, sondern von unten in die Heizzone geführt wurde, nicht mehr.

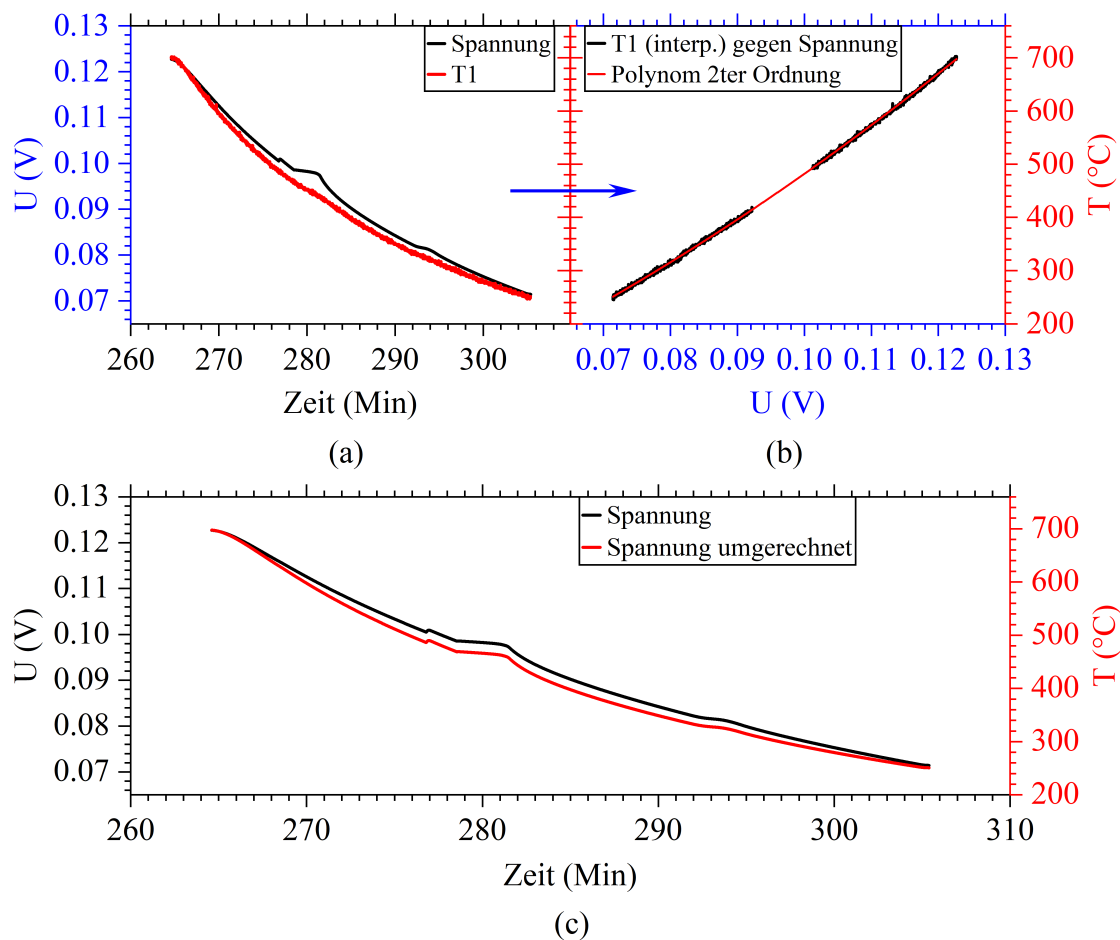


Abbildung 87: Umrechnung der Messspannung anhand der Temperatur von T1 am Beispiel von ASC_119_a

- a) Messspannung und T1
- b) Temperatur gegen die Messspannung mit Polynom 2ter Ordnung (rot). Der Bereich um Anomalie 1 und 2 ist ausgeschnitten
- c) Messspannung in Volt (original) und mit Hilfe des Polynoms aus Abb. (b) in °C umgerechnet

A.2. Abzug des Untergrunds - Modell I

Abkühlen Für jede Untergrundmodellierung wurde, wie in Abb. 88 zu sehen, oberhalb und unterhalb der Anomalien ein Kurvenstück ausgewählt, zwischen welchen der Rest der Kurve ausgeschnitten wurde. Hierbei ist anzumerken, dass im Fall des Abkühlens nicht immer ein Fit für alle Anomalien erstellt wurde. Teilweise, je nach Temperaturabstand der Anomalien, wurden auch zwei Anpassungen durchgeführt, in denen jeweils nur zwei Kurvenausschnitte angepasst wurden, nicht drei wie in Abb. 88(a).

Diese Art der Untergrundmodellierung ist natürlich auch abhängig von Größe und Position der ausgewählten Kurvenausschnitte und beruht teils auf Erfahrung, teils auf Augenmaß. Dennoch ist es eine gute Möglichkeit, grundsätzliche Vergleichbarkeit mit bspw. DTA-Kurven zu erreichen und Energieumsätze anhand der Flächen zwischen Graph und Fit abzuschätzen.

Aufheizen Auch im Aufheizen in Modell I wurde prinzipiell auf diese Weise vorgegangen, wobei diese Art des Abzugs nur im Fall der PdBi-Proben aus Kap. 6.3 vonnöten war, da die Beispiellegierungen aus Modell I in Kap. 5 noch ohne gepulstes Heizen gemessen wurden (s. dazu auch Kap. 4.2.3).

Im Fall dieses Abzugs wurden jedoch immer nur zwei Kurvenausschnitte, einmal bei niedrigen Temperaturen und kurz vor Erreichen der Maximaltemperaturen zur Anpassung verwendet.

Für beide Arten des Abzugs gilt die Verwendung eines Polynoms 5ter Ordnung.

A.3. Abzug des Untergrunds - Modell II

Während die Abkühlverläufe in Modell II identisch zu Modell I ausgewertet wurden, konnte dies für die Heizverläufe aufgrund der grundlegend anderen Art der Plateauheizung im Vergleich zur gepulsten Heizung nicht auf diese Art durchgeführt werden. Stattdessen wurden unter- und oberhalb der Anomalien Kurvenausschnitte angepasst, welche jeweils im Temperaturfenster von standardmäßig 150°C liegen. In Abb. 89 ist dieses Vorgehen für das zweite Aufheizen der TiGe-Legierung aus Abb. 42 zu sehen. Auch in diesem Fall wurde für die Anpassung ein Polynom 5ter Ordnung verwendet.

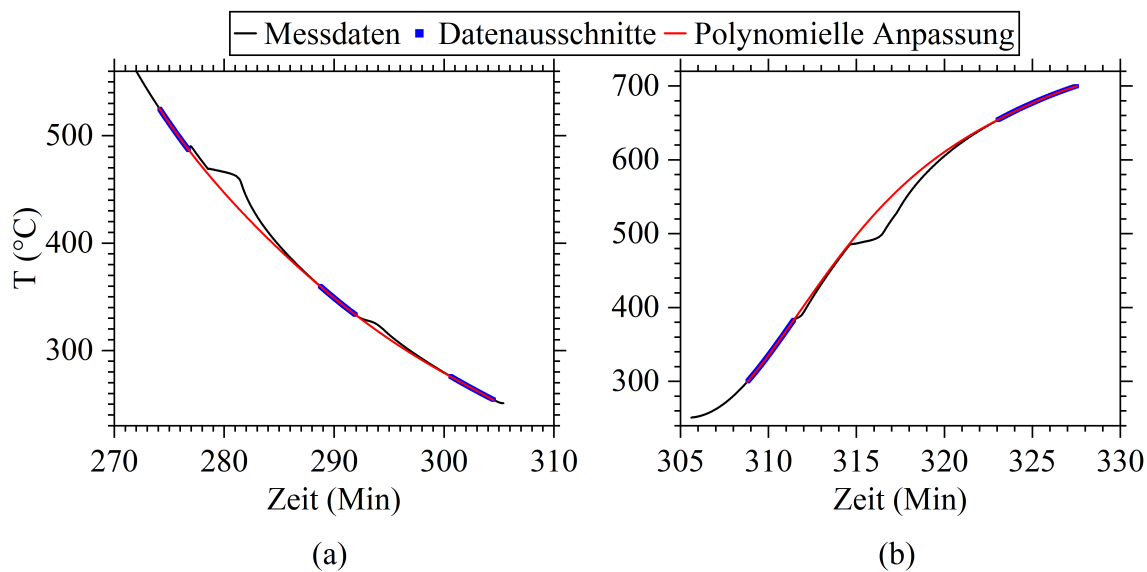


Abbildung 88: Beispielhafte Untergrundmodellierung an ASC_119_a

a) im ersten Abkühlen

b) im zweiten Aufheizen

Das Ergebnis des Abzugs im Abkühlen ist in Abb. 50(b) zu sehen

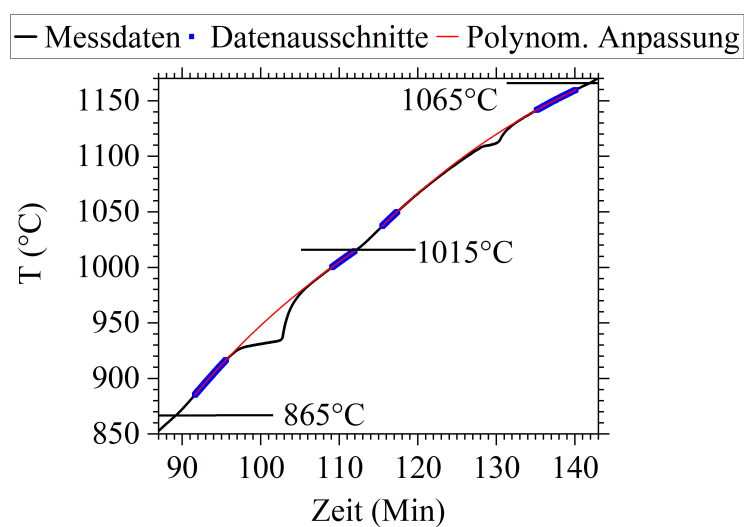


Abbildung 89: Untergrundmodellierung im Fall der Plateauheizung am Beispiel der zweiten Heizkurve von TiGe, s. Abb. 42(a)

A.4. Magnetisierungsmessungen aller Temperaturen

Im Folgenden sind die Magnetisierungsmessungen und Fourieranalysen über den gesamten Feldbereich für alle Temperaturen der vier gemessenen Richtungen abgebildet. Dies betrifft 6 K im Fall der [100]-Richtung, 7–10 K im Fall der [001]-Richtung, 2.3 K, 2.8 K sowie 6–10 K im Fall der [010]-Richtung und 3.2 K wie auch 10–16 K für die [101]-Richtung.

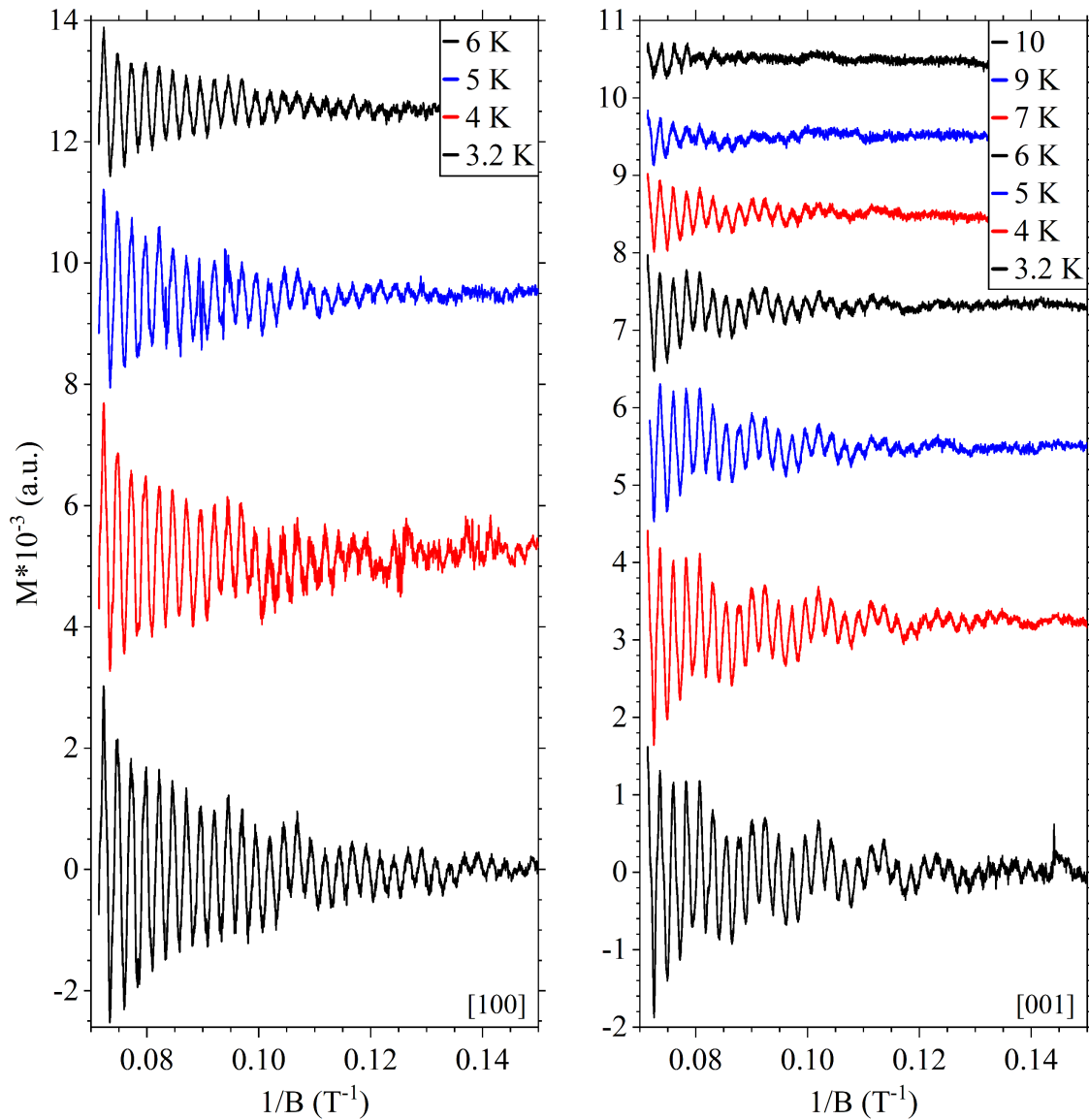


Abbildung 90: Magnetisierungsmessungen aller Messtemperaturen an ASC_119_a in [100]-Richtung (links) und [001]-Richtung (rechts)

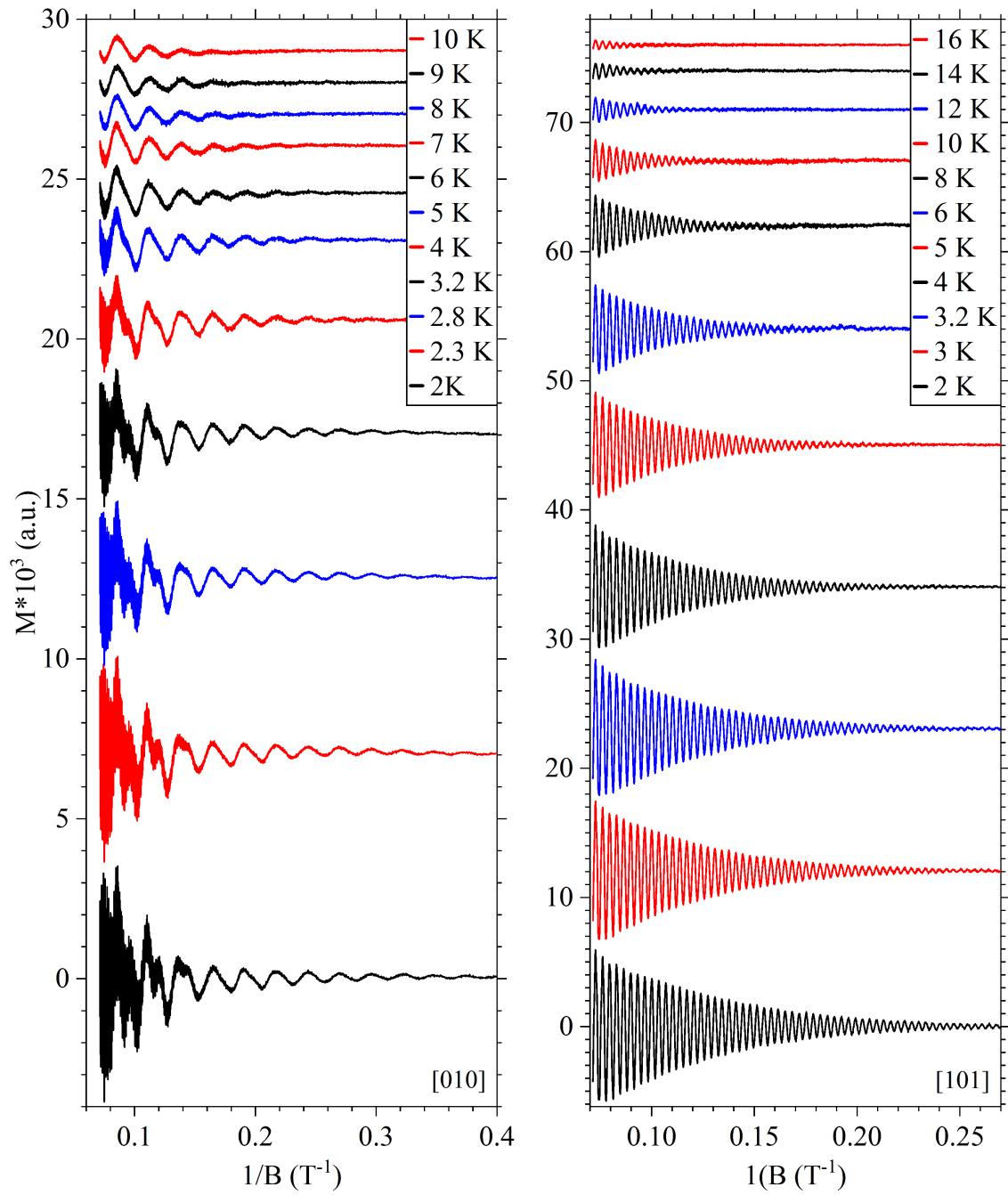


Abbildung 91: Magnetisierungsmessungen aller Messtemperaturen an ASC_119_a in [010]-Richtung (links) und [101]-Richtung (rechts)

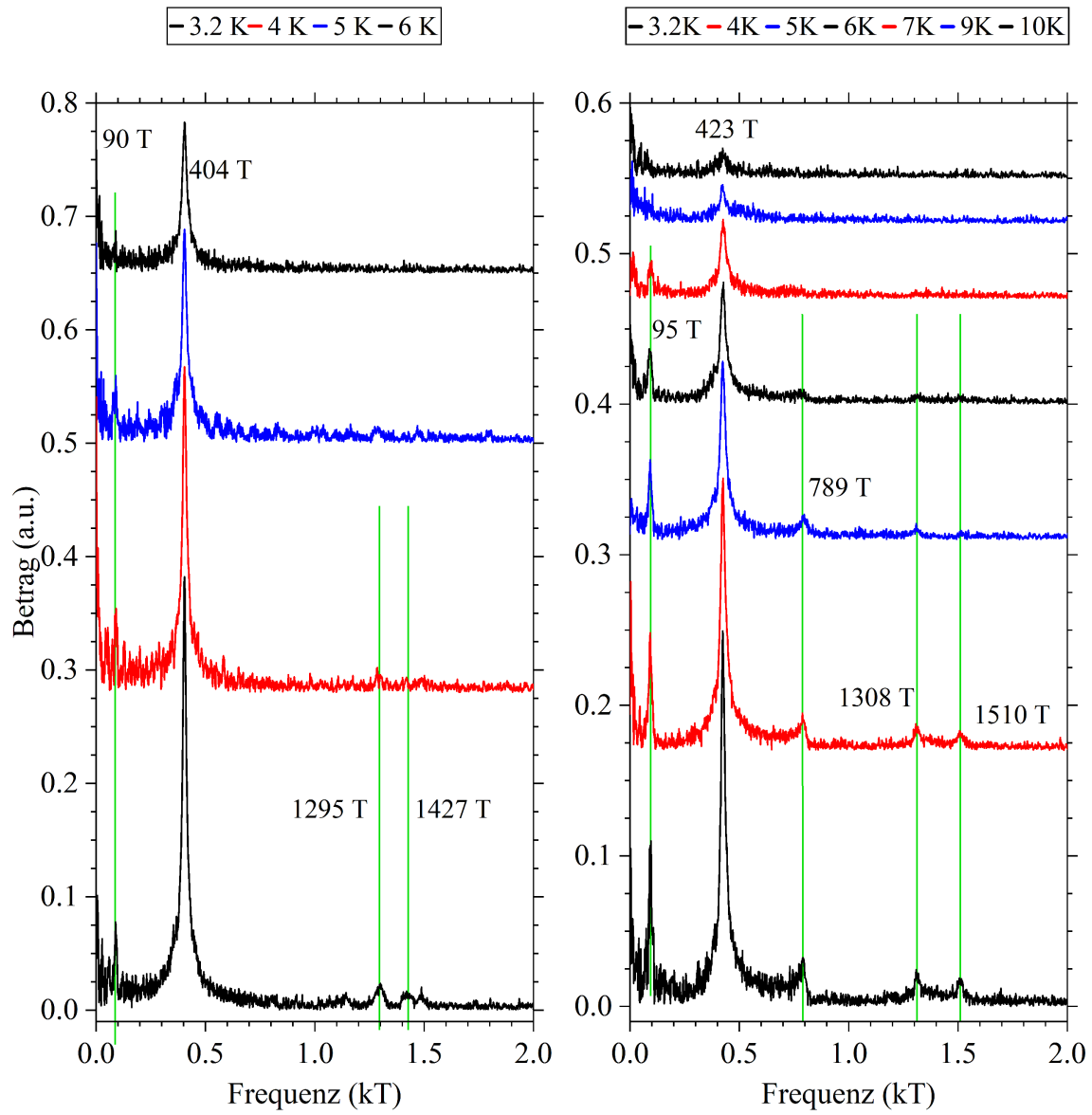


Abbildung 92: Fourieranalysen aller Magnetisierungsmessungen in $[100]$ -Richtung (links) und $[001]$ -Richtung (rechts)

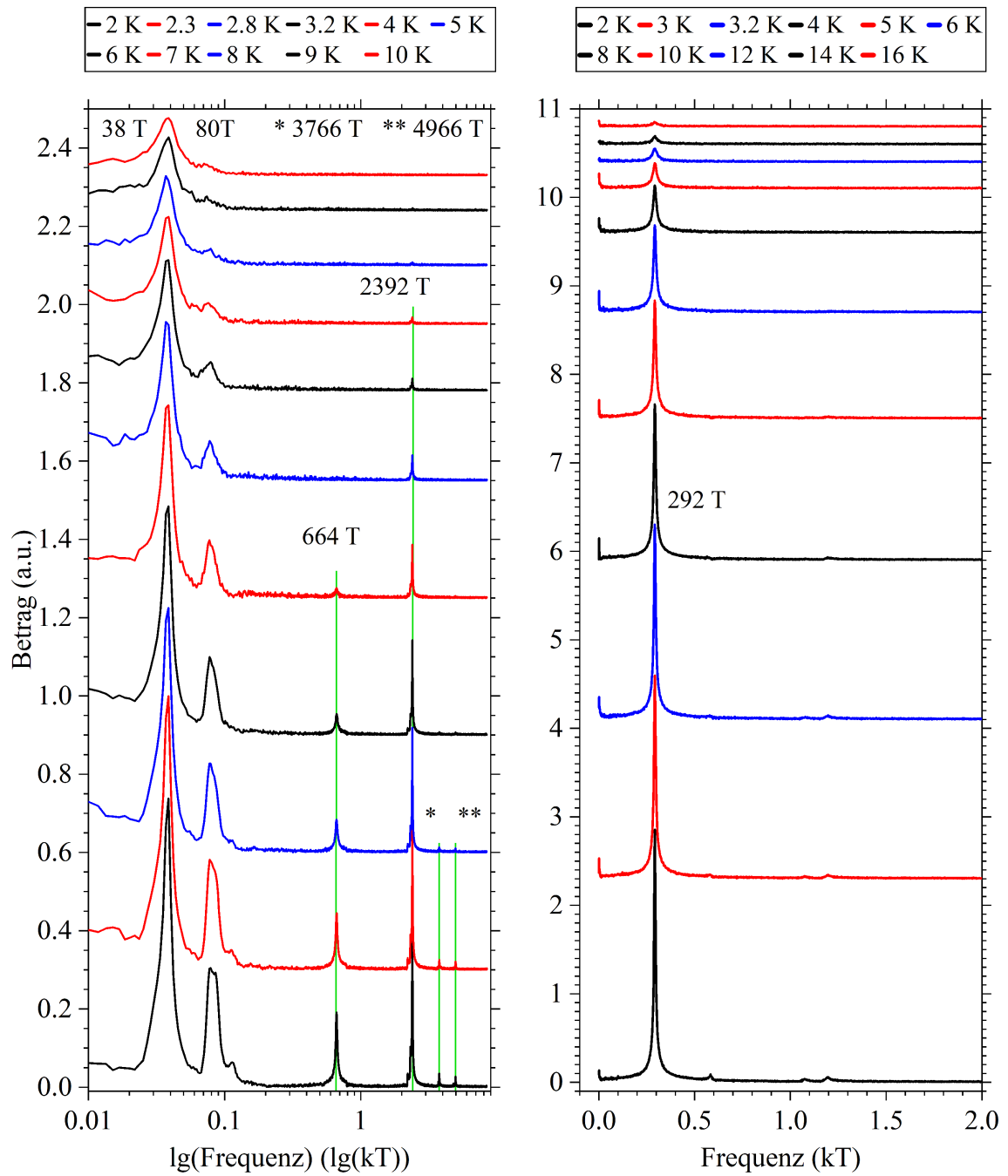


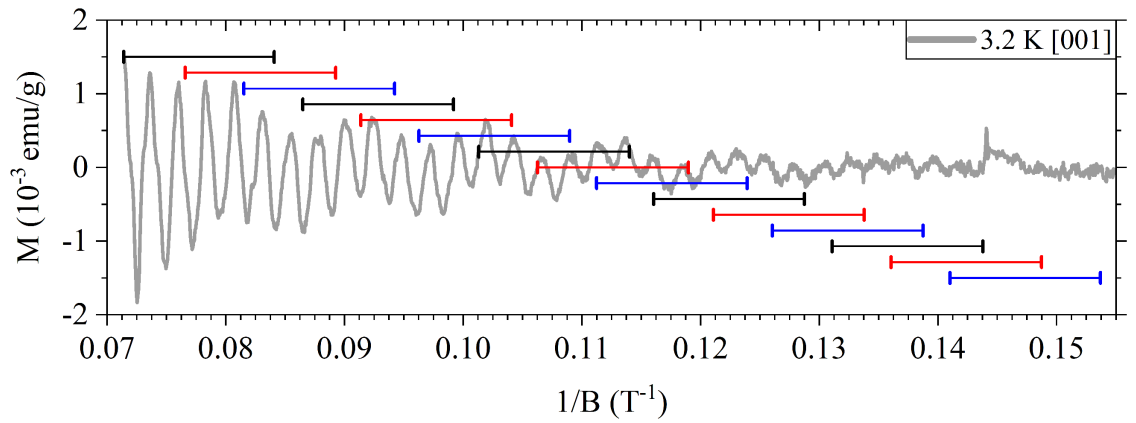
Abbildung 93: Fourieranalysen aller Temperaturen in [010]-Richtung (links) und [101]-Richtung (rechts)

A.5. Gestaffelte Fourieranalysen

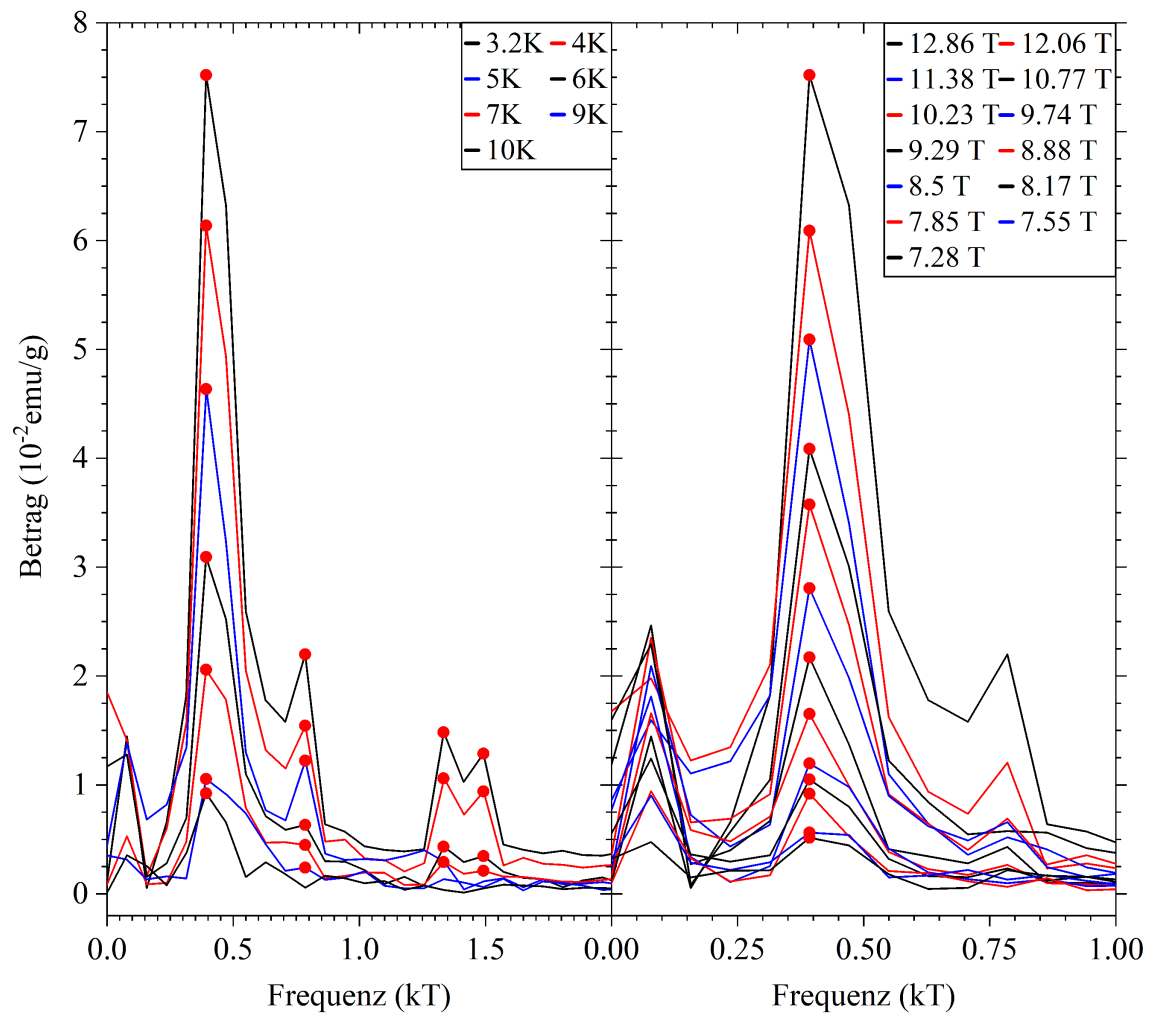
Untergrenze	Obergrenze	B	Untergrenze	Obergrenze	B
0.0714	0.0841	12.86	0.0714	0.1501	9.03
0.0766	0.0893	12.06	0.1022	0.1808	7.07
0.0815	0.0942	11.38	0.133	0.2116	5.80
0.0865	0.0992	10.77	0.1637	0.2424	4.93
0.0914	0.1041	10.23	0.1945	0.2731	4.28
0.0963	0.109	9.74	0.2253	0.3039	3.78
0.1013	0.1140	9.29	0.256	0.3346	3.39
0.1063	0.119	8.88	0.2868	0.3654	3.07
0.1112	0.1239	8.5	0.3175	0.3962	2.80
0.1161	0.1287	8.17	0.3483	0.427	2.58
0.1211	0.1338	7.85	0.3791	0.4577	2.39
0.1260	0.1387	7.55	0.4098	0.4885	2.23
0.1311	0.1438	7.28	0.4406	0.5192	2.08
0.1360	0.1487	7.02			
0.1410	0.1537	6.79			
0.146	0.1587	6.56 *			
0.1509	0.1636	6.35 *			

Tabelle 32: Intervallgrenzen (T^{-1}) für die gestaffelte Fourieranalyse der Messkurven von [100]-, [001]- und [010]-Richtung. Die mit * gekennzeichneten Intervalle sind nur für [010] verwendet worden. In der rechten Hälfte sind die Unter- und Obergrenzen für die Auswertung der niedrigen Frequenzen in [010]-Richtung zu sehen. B (T) bezieht sich auf den Kehrwert des Mittelwerts der jeweiligen Wertepaare

Im Folgenden sind die gestaffelten Fourieranalysen zu den Richtungen [001] und [010] für alle Temperaturen des ersten Intervalls zu sehen (s. Abb. 94(a), 95(b), 96(a), 97(a) und 98(b)). Diese gehören zur ersten Zeile in Tab. 32. Des Weiteren sind die Graphen aller auswertbaren Intervalle bei niedrigster Temperatur (s. Abb. 94(c), 95(c) 96(b) 97(b) und 98(c)) abgebildet. Diese wiederum gehören im Fall der Frequenzen über 100 T zu den ersten drei Spalten in Tab. 32 und zu den letzten drei Spalten im Fall der Frequenzen 38 T und 80 T (nur relevant für die [010]-Richtung).



(a)



(b)

(c)

Abbildung 94: Gestaffelte Fourieranalyse in [001]-Richtung

a) Magnetisierungsmessung bei 3.2 K, aufgetragen gegen das inverse Feld. Eingezeichnet sind die zur Fourieranalyse genutzten Intervalle

b) Fourieranalyse des ersten Intervalls ($0.0714 \text{ T}^{-1} - 0.084 \text{ T}^{-1}$) für alle gemessenen Temperaturen

c) Fourieranalyse aller auswertbaren Intervalle bei 3.2 K

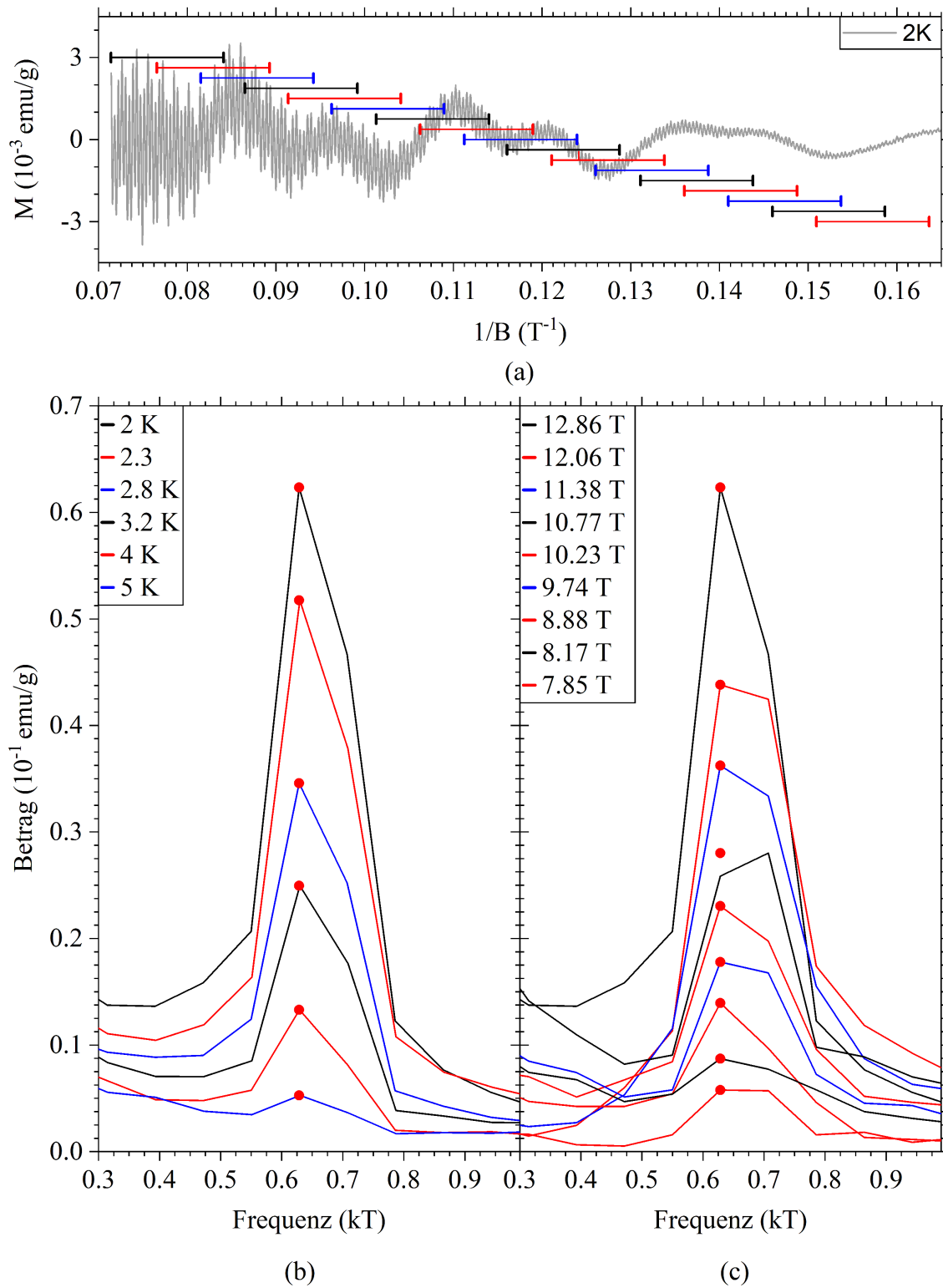


Abbildung 95: Gestaffelte Fourieranalyse in [010]-Richtung für die Frequenz 664 T
 a) Magnetisierungsmessung bei 2 K, aufgetragen gegen das inverse Feld. Eingezeichnet sind die zur Fourieranalyse genutzten Intervalle
 b) Fourieranalyse des ersten Intervalls ($0.0714 T^{-1}$ - $0.084 T^{-1}$) für alle auswertbaren Temperaturen
 c) Fourieranalyse aller auswertbaren Intervalle bei 2 K

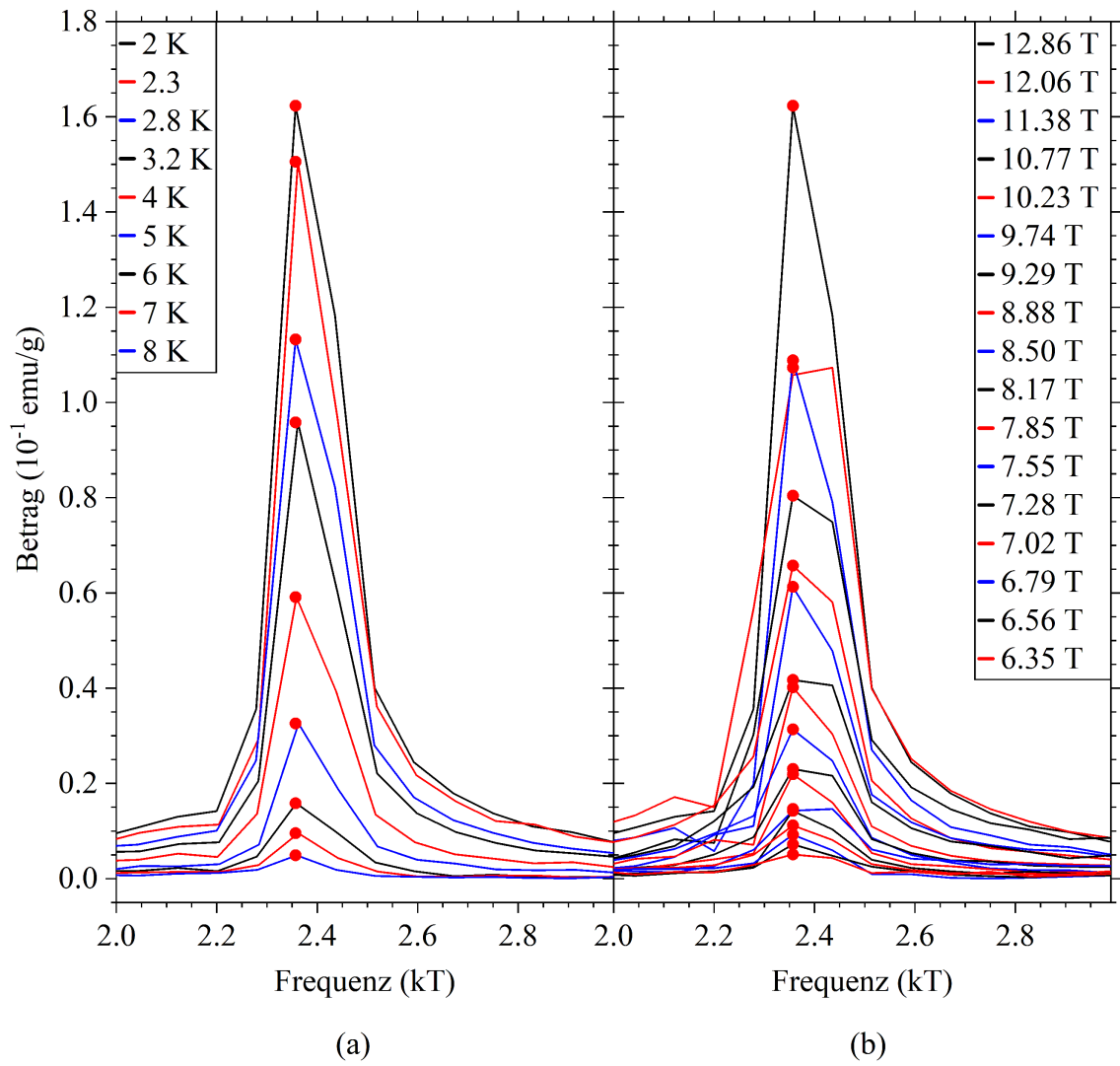


Abbildung 96: Gestaffelte Fourieranalyse in [010]-Richtung für die Frequenz 2392 T
 a) Fourieranalyse des ersten Intervalls (s. Abb. 95(a) : 0.0714 T^{-1} - 0.084 T^{-1}) für alle auswertbaren Temperaturen
 b) Fourieranalyse aller Intervalle bei 2 K

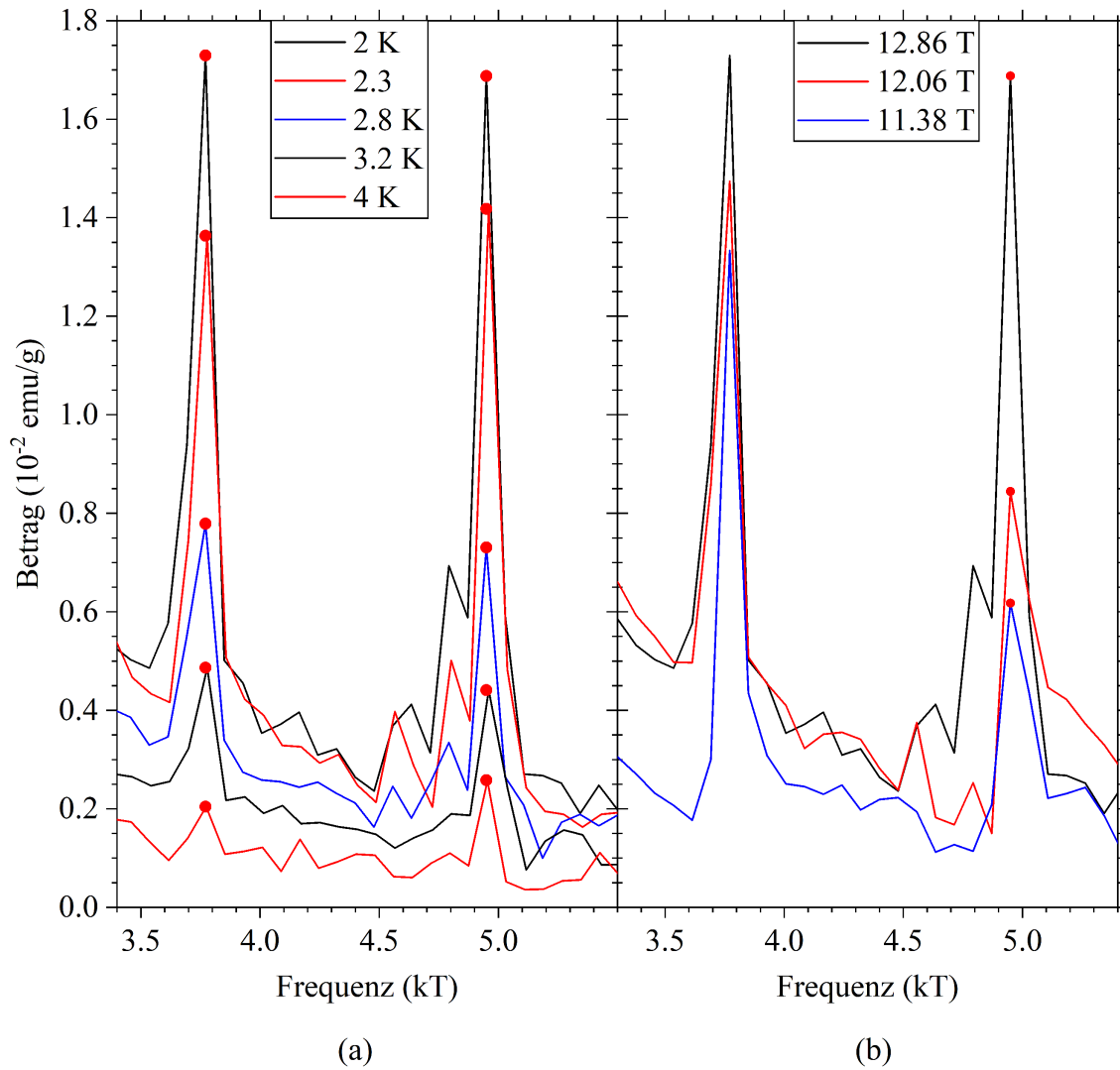
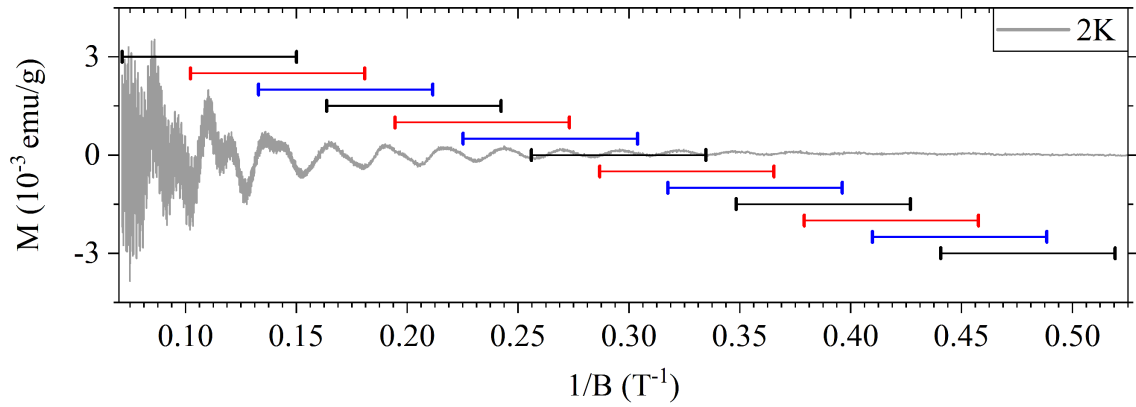


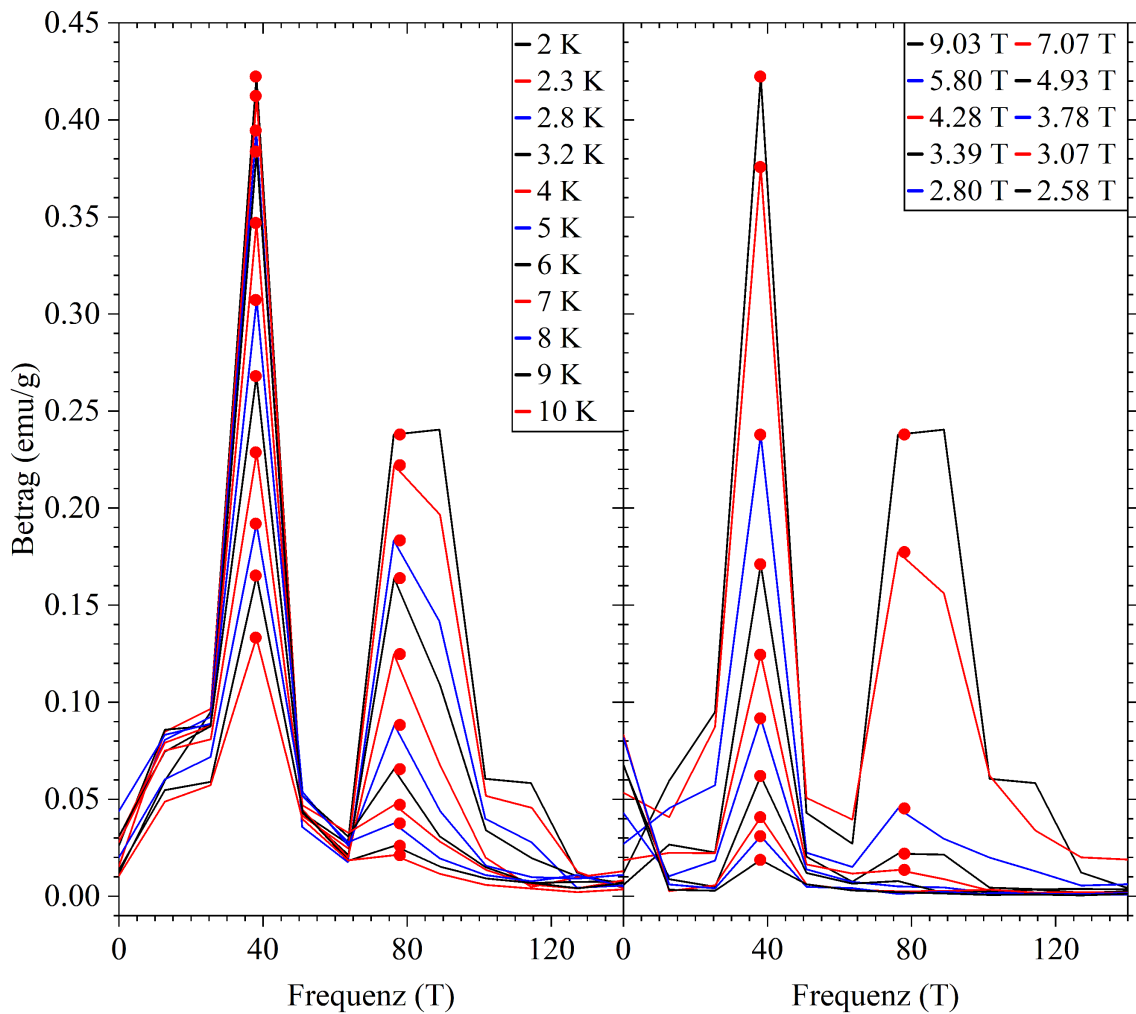
Abbildung 97: Gestaffelte Fourieranalyse in [010]-Richtung für die Frequenzen 3766 T und 4966 T

a) Fourieranalyse des ersten Intervalls (s. Abb. 95(a): 0.0714 T^{-1} - 0.084 T^{-1}) für alle auswertbaren Temperaturen

b) Fourieranalyse aller auswertbaren Intervalle bei 2 K



(a)



(b)

(c)

Abbildung 98: Gestaffelte Fourieranalyse in [010]-Richtung für die Frequenzen 38 T und 80 T

- a) Magnetisierungsmessung bei 2 K, aufgetragen gegen das inverse Feld. Eingezeichnet sind die zur Fourieranalyse genutzten Intervalle
- b) Fourieranalyse des ersten Intervalls ($0.0714 T^{-1} - 0.1501 T^{-1}$) für alle gemessenen Temperaturen
- c) Fourieranalyse aller auswertbaren Intervalle bei 2 K

A.6. Graphen und Daten zu effektiven Massen

Im Folgenden sind die temperaturabhängigen Auftragungen der Fouriermaxima sämtlicher gestaffelten Fourieranalysen für die Richtungen [100], [001] und [010] mit dem jeweiligen Fit anhand Formel 25 abgebildet. Dabei sind alle Frequenzen zu sehen, bei welchen für mindestens das höchste mittlere Feld die Fourieranalysen für drei oder mehr Temperaturen auswertbar waren. Die ermittelten effektiven Massen sind in den Tabellen 33(a) und (b) abgebildet.

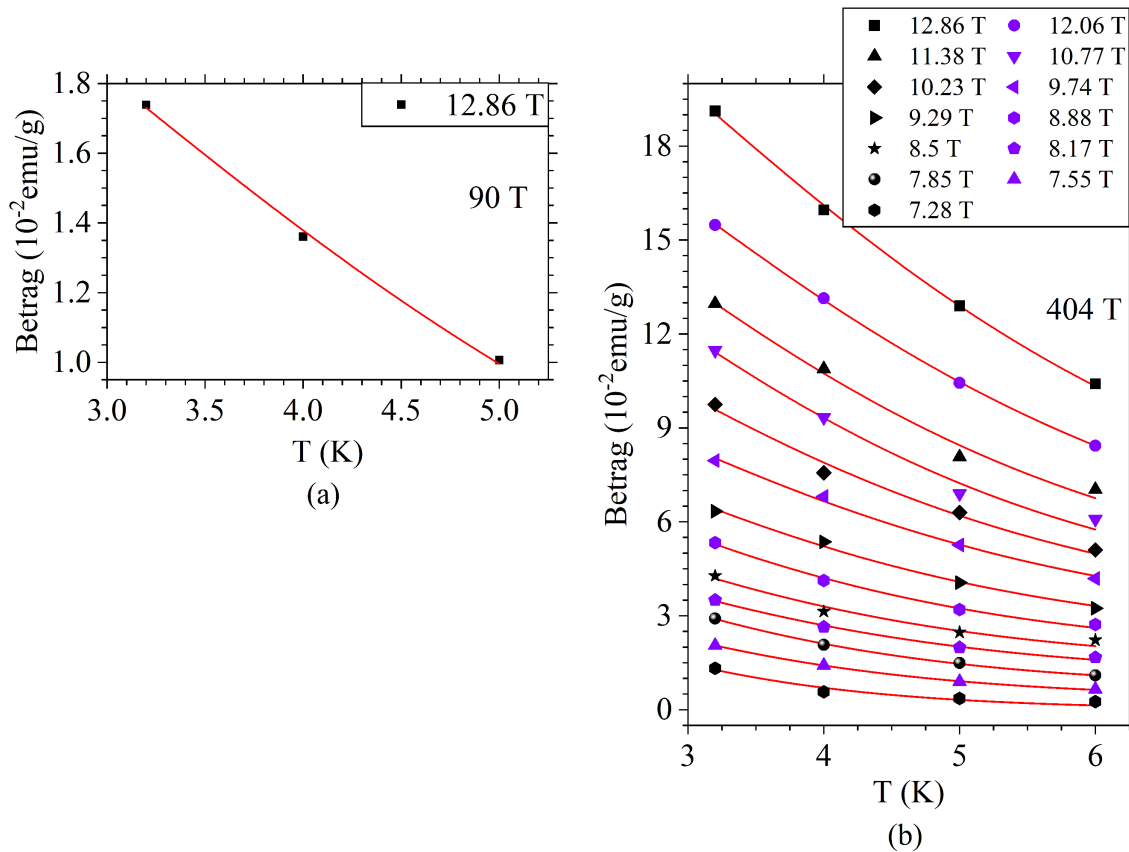


Abbildung 99: Temperaturabhängigkeit der Oszillationen in [100]-Richtung für die Frequenzen 90 T (a) und 404 T (b), erstellt aus den ausgelesenen Maximalbeträgen der gestaffelten Fourieranalysen. Die Datensätze von 12.86 T entsprechen den Datenpunkten, welche aus Abb. 75(b) entnommen wurden.

Die Datenpunkte für die Frequenz 404 T wurden der Übersichtlichkeit halber um jeweils $(4.2 - x \cdot 0.35) \cdot 10^{-2}$ emu/g vertikal verschoben. 12.86 T $\rightarrow x = 0$, 12.06 T $\rightarrow x = 1$ usw.

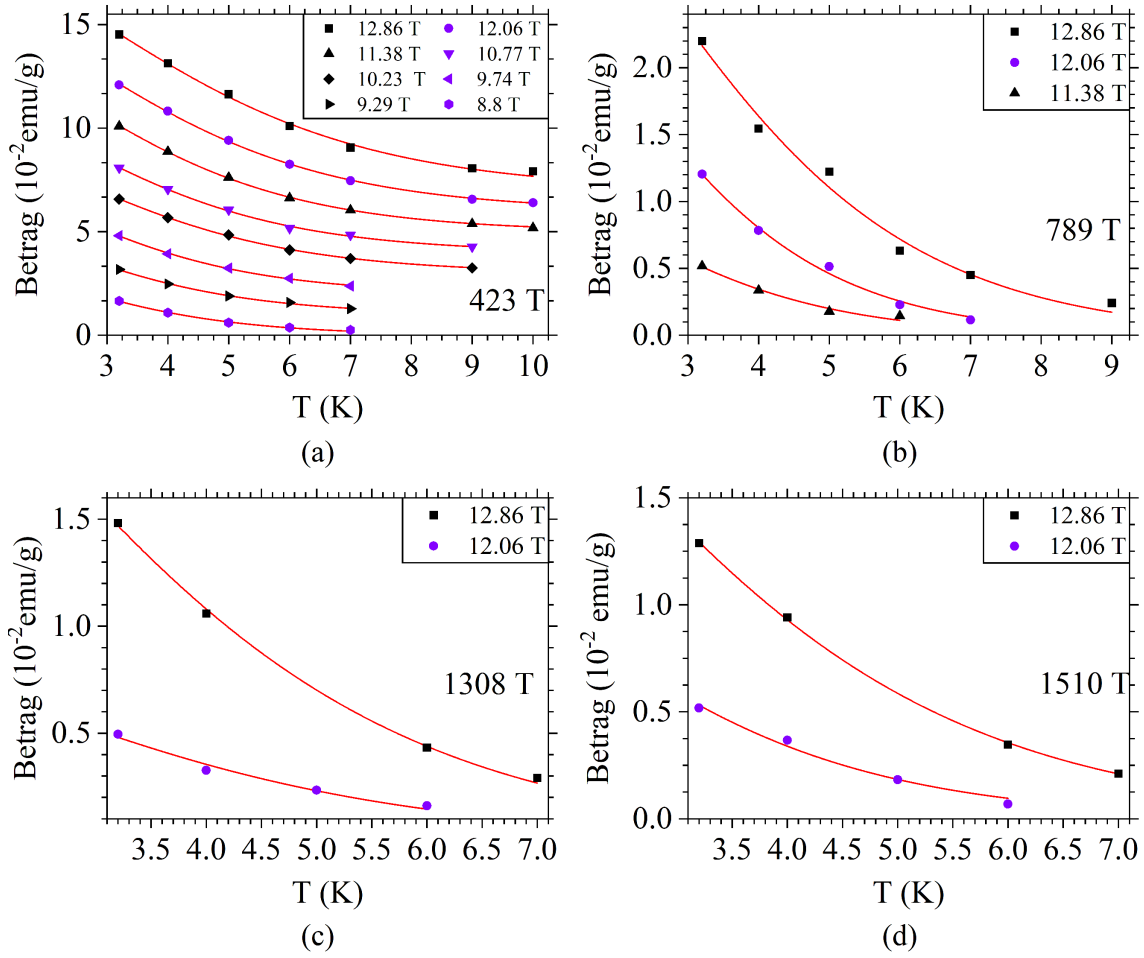


Abbildung 100: Temperaturabhängigkeit der Oszillationen [001]-Richtung für die Frequenzen 423 T (a), 789 T (b), 1308 T (c) und 1510 T (d) erstellt aus den ausgelesenen Maximalbeträgen der gestaffelten Fourieranalysen. Die Datensätze von 12.86 T entsprechen jeweils den Datenpunkten, welche aus Abb. 94(b) entnommen wurden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Daten von 423 T um jeweils $(7 - x \cdot 1) \cdot 10^{-2}$ emu/g zueinander verschoben. 12.86 T $\rightarrow x = 0$, 12.06 $\rightarrow x = 1$ usw.

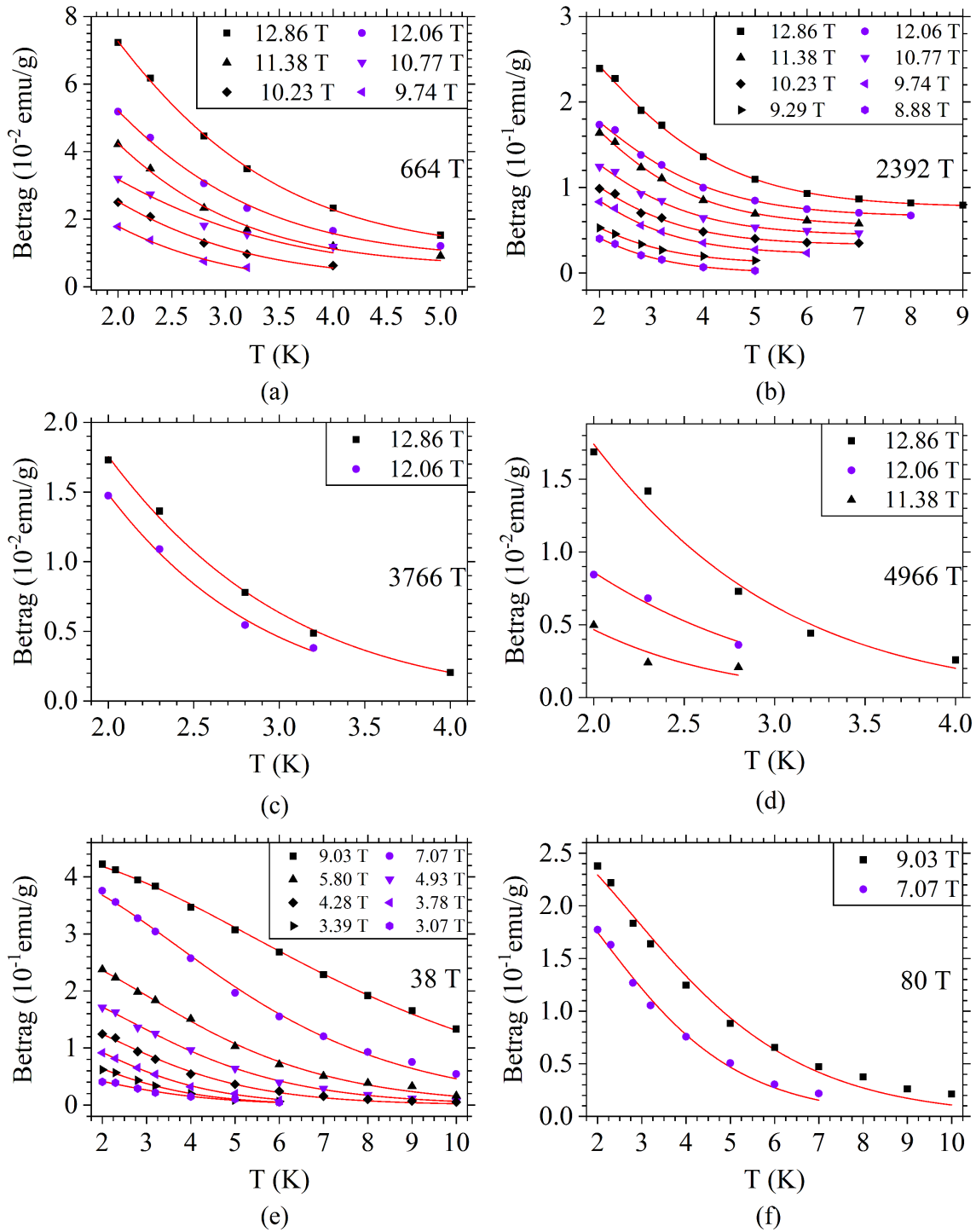


Abbildung 101: Temperaturabhängigkeit der Oszillationen in [010]-Richtung für die Frequenzen 664 T (a), 2392 T (b), 3766 T (c), 4966 T (d), 38 T (e) und 80 T (f), erstellt aus den ausgelesenen Maximalbeträgen der gestaffelten Fourieranalysen. Die Datensätze von 12.86 T bzw. 9.03 T entsprechen jeweils den Datenpunkten, welche aus den Abbildungen 95(b), 96(a), 97(a) und 98(b) entnommen wurden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Datensätze von 664 T und 2392 T vertikal um jeweils $(1 - x \cdot 0.2) \cdot 10^{-2}$ emu/g und $(0.77 - x \cdot 0.11) \cdot 10^{-1}$ emu/g verschoben. 12.86 T $\rightarrow x = 0$, 12.06 T $\rightarrow x = 1$ usw.

Tabelle 33(a)

[100]			[001]				
B	90 T	404 T	B	423 T	789 T	1308 T	1510 T
12.86	0.4725	0.4624	12.86	0.4527	0.5351	0.5697	0.5962
12.06		0.4495	12.06	0.4688	0.6376	0.5307	0.6846
11.38		0.4637	11.38	0.4986	0.594	0.6016	
10.77		0.4627	10.77	0.4677			
10.23		0.4339	10.23	0.4355			
9.74		0.4093	9.74	0.4675			
9.29		0.4246	9.29	0.457			
8.88		0.4375	8.88	0.4617			
8.5		0.4353	8.5				
8.17		0.4206	8.17				
7.85		0.4449	7.85				
7.55		0.4439	7.55				
7.28		0.5078	7.28				
m_{gem}^*	0.47	0.4421		0.4637	0.594	0.5673	0.6404

Tabelle 33(b)

[010]								[101]	
B	664 T	2392 T	3766 T	4966 T	B	38 T	80 T	B	292 T
12.86	0.9939	0.7472	1.2431	1.246	9.03	0.186	0.3498	13.76	0.3193
12.06	0.9951	0.7367	1.2963	1.1703	7.07	0.2104	0.3492	13.45	0.3004
11.38	1.0176	0.7545		1.4009	5.80	0.2077		13.14	0.3155
10.77	0.8078	0.7374			4.93	0.2017		12.85	0.3126
10.23	0.8916	0.7374			4.28	0.2021		12.58	0.303
9.74	0.9279	0.7418			3.78	0.2136		12.31	0.3132
9.29		0.7325			3.39	0.209		12.06	0.3087
8.88		0.7287			3.07	0.1738			
m_{gem}^*	0.939	0.7395	1.2698	1.2724		0.2005	0.3495		0.3104

Tabelle 33: a) Effektive Massen, welche anhand der Daten aus den Abbildungen 99 und 100 für die jeweiligen Frequenzen in [100]- und [001]-Richtung ermittelt werden konnten. Mittelwerte von m^* in der letzten Zeile, auch angegeben in Tab. 26(a)

b) Effektive Massen, welche anhand der Daten aus den Abbildungen 76 und 101 für die jeweiligen Frequenzen in [010]- und [101]-Richtung ermittelt werden konnten. Mittelwerte von m^* in der letzten Zeile, auch angegeben in Tab. 26(b)

B (T) steht hierbei für den Kehrwert des Mittelwerts der Intervallgrenzen, s. Tab. 32.

A.7. Dingle-Auftragungen

Im Folgenden sind die feldabhängigen Auftragungen der Fouriermaxima sämtlicher gestaffelten Fourieranalysen für die Richtungen [100], [001] und [010] abgebildet. Dabei sind alle Frequenzen zu sehen, bei welchen für mindestens die niedrigste Temperatur die Fourieranalysen für drei oder mehr mittlere Felder auswertbar waren, d.h. sich eine sinnvolle Dingle-Auftragung ergeben hat. Für jede Frequenz sind in jeweils benachbarten Graphen die feldabhängigen Verläufe in Dingle-Auftragung anhand Formel 28 zu sehen. Zusätzlich ist jeweils der lineare Fit mit abgebildet, aus dem die jeweilige Dingle-Temperatur berechnet wurde. Alle Dingle-Temperaturen sind in Tab. 34 zu sehen.

[100]	[001]	[010]					[101]
404 T	423 T	664 T	2366 T	4966 T	38 T	80 T	292 T
3.6	4.2	1.9	2.2	3.6	2.2	3.4	2.2
4.0	4.0	1.8	2.2	3.6	2.0	3.3	2.1
3.5	4.5	1.7	2.0	3.4	2.0		2.2
3.0	3.2		2.1		2.0		2.1
	3.0		1.8		2.0		
	5.0		1.8		2.3		
					2.3		
3.5	4.0	1.8	2.0	3.6	2.1	3.4	2.2

Tabelle 34: Aus den Dingle-Auftragungen der Feldabhängigkeit in den Abbildungen 78, 102, 103, 104 und 105 mit Formel (43) berechnete Werte für T_D (K). Mittelwerte von T_D in der letzten Zeile, auch abgebildet in Tab. 26(c)

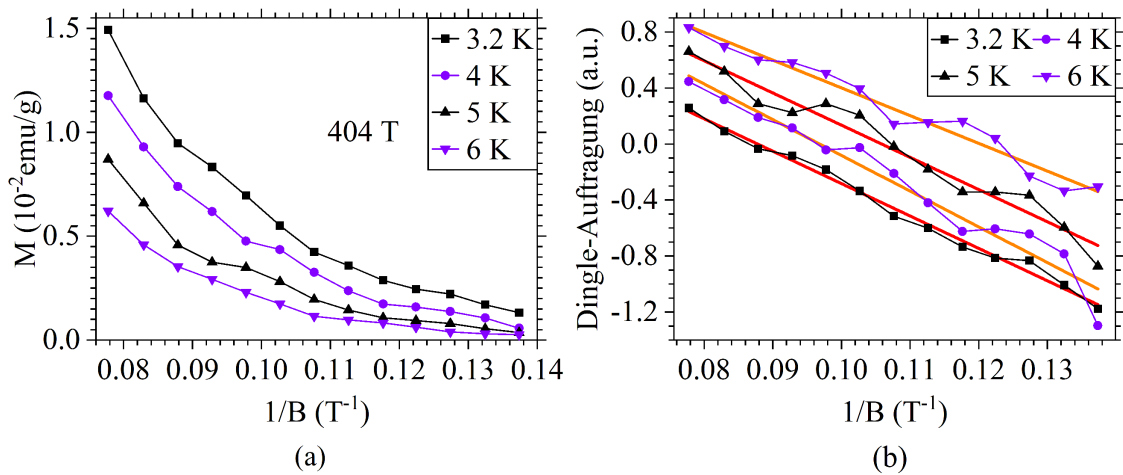


Abbildung 102: a) Feldabhängige Auftragung der Betragsmaxima aus den gestaffelten Fourieranalysen der Messungen in [100]-Richtung. Der Datensatz für 3.2 K entspricht den Datenpunkten, welche aus der Fourieranalyse in Abb. 75(c) für 404 T extrahiert wurden
b) Dingle-Auftragung der Datensätze aus (a) mit linearer Anpassung

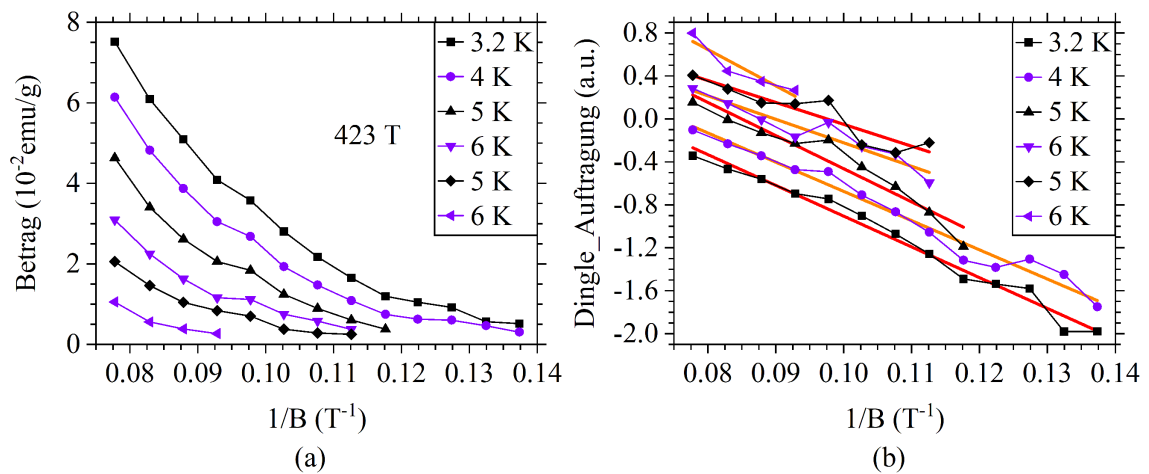


Abbildung 103: a) Feldabhängige Auftragung der Betragsmaxima aus den gestaffelten Fourieranalysen der Messungen in [001]-Richtung. Der Datensatz für 3.2 K entspricht den Datenpunkten, welche aus der Fourieranalyse in Abb. 94(c) für 423 T extrahiert wurden
b) Dingle-Auftragung der Datensätze aus (a) mit linearer Anpassung

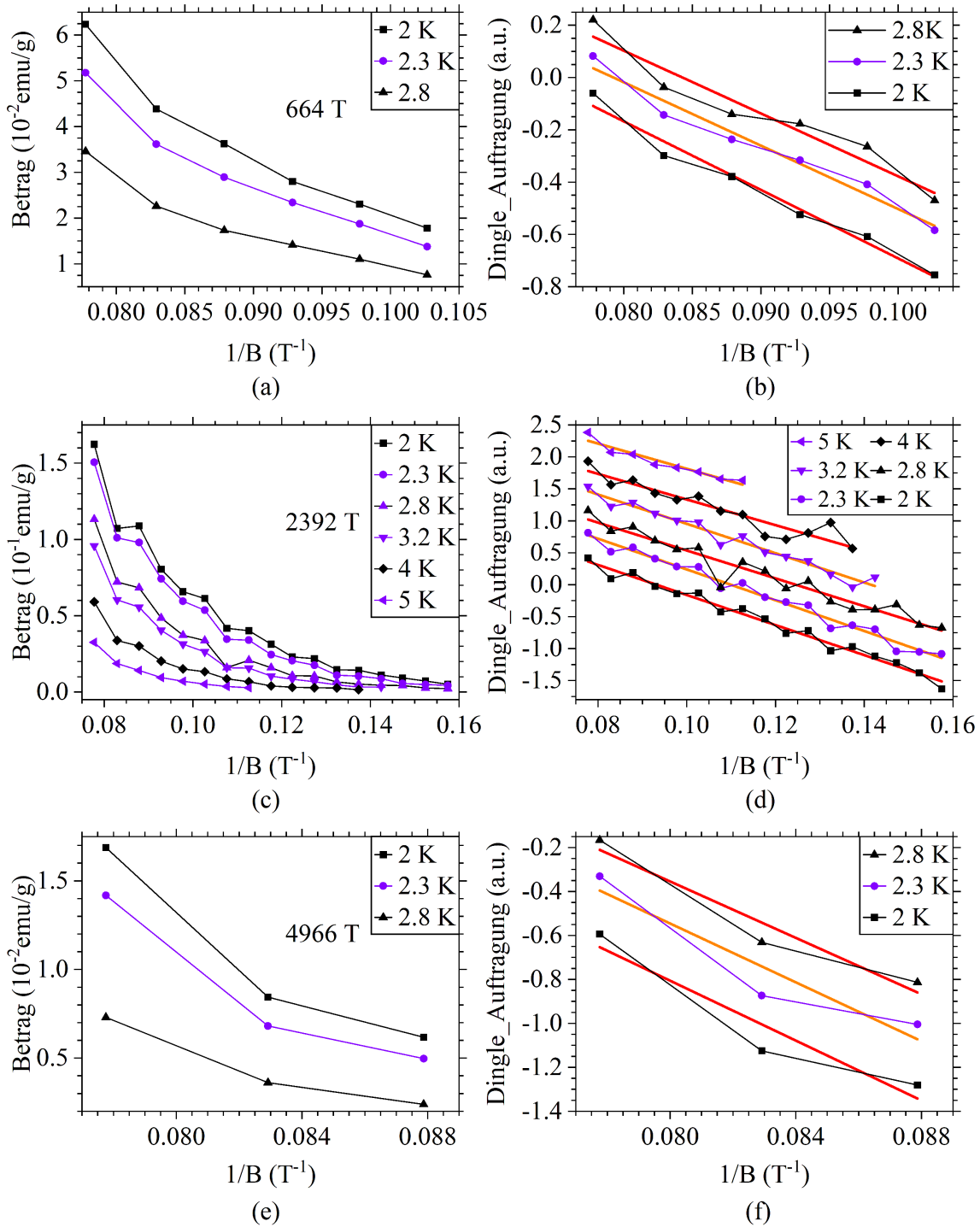


Abbildung 104: a), c), e) Feldabhängige Auftragung der Betragsmaxima aus den gestaffelten Fourieranalysen der Messungen in [010]-Richtung für hohe Frequenzen. Die Datensätze für 2 K entsprechen den Datenpunkten, welche aus der Fourieranalyse in den Abbildungen 95(c), 96(b) und 97(b) für 664 T, 2392 T und 4966 T extrahiert wurden b), d), f) Dingle-Auftragung der Datensätze aus (a), (c) und (e) mit linearer Anpassung

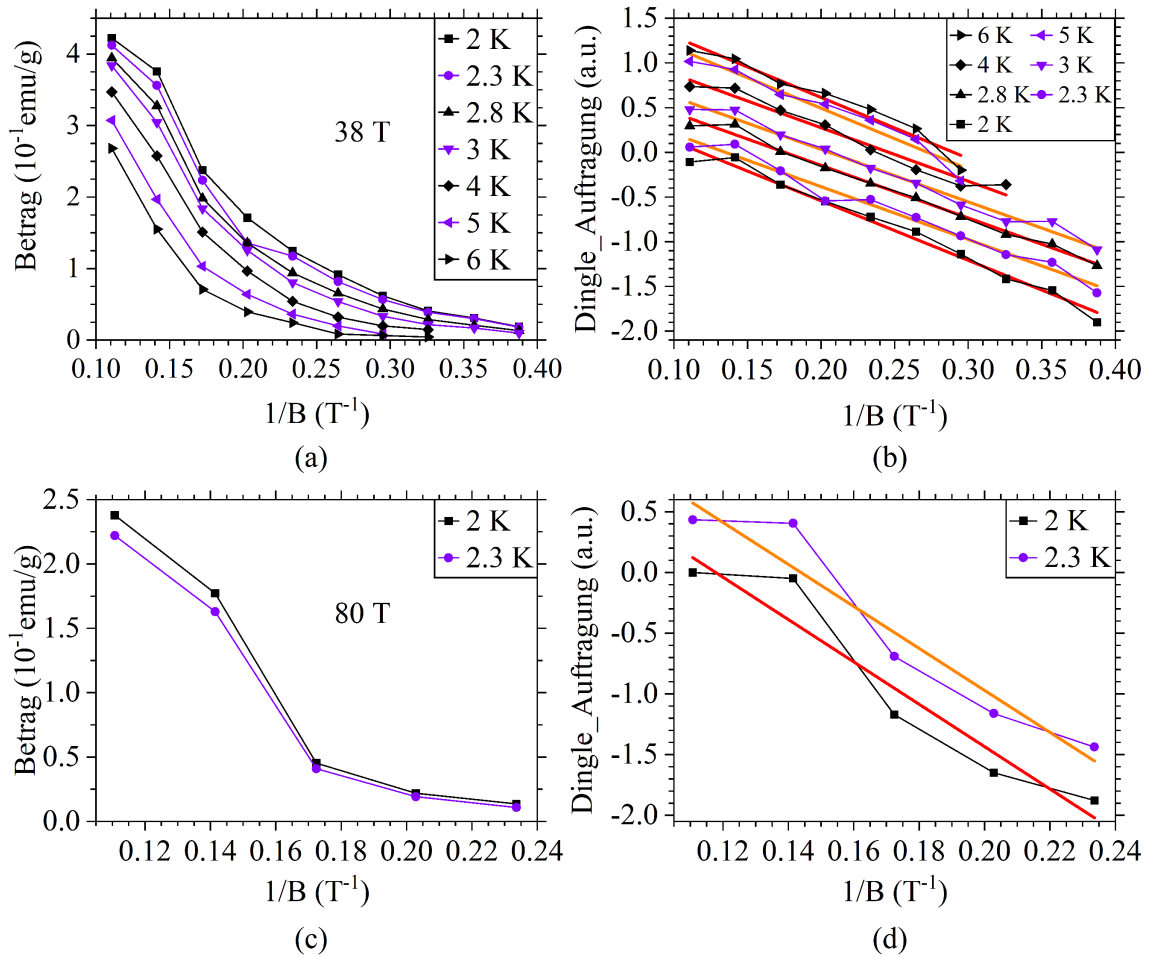


Abbildung 105: a), c) Feldabhängige Auftragung der Betragsmaxima aus den gestaffelten Fourieranalysen der Messungen in [010]-Richtung für tiefe Frequenzen. Die Datensätze für 2 K entsprechen den Datenpunkten, welche aus der Fourieranalyse in Abb. 98(c) für 38 T und 80 T extrahiert wurden
 b), d) Dingle-Auftragung der Datensätze aus (a) und (c) mit linearer Anpassung

A.8. Weitere Magnetisierungsmessungen an α -PdBi

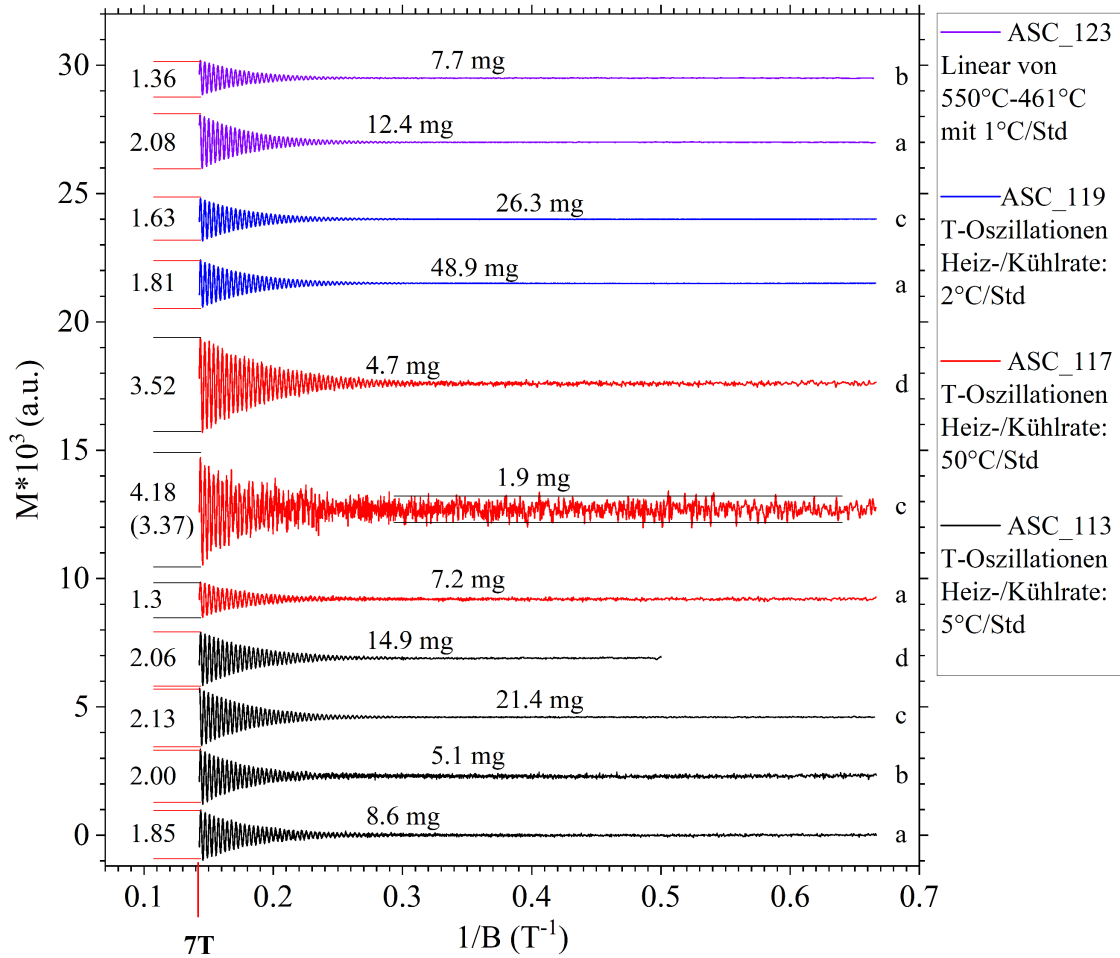


Abbildung 106: MPMS-Messungen bei 2 K an unbehandelten Kristallen der vier Züchtungen ASC_113, ASC_117, ASC_119 und ASC_123 mit ihren jeweiligen Massen vertikal zueinander verschoben. ASC_119_a ist ebenfalls unbehandelt mit abgebildet. Im Fall von ASC_117_c ist der Einfluss des Untergrundrauschens aufgrund der geringen Masse so groß, dass für diese Probe sowohl der Abstand der Maxima wie auch darunter in () der Wert nach Abzug der Rauschamplitude zu sehen ist. Die Rauschamplitude selbst ist durch die schwarzen Grenzen vor Einsetzen der Oszillationen gekennzeichnet. Ein Teil der Proben ist in Abb. 109 aufgrund der Ermittlung ihres Formfaktors zu sehen.

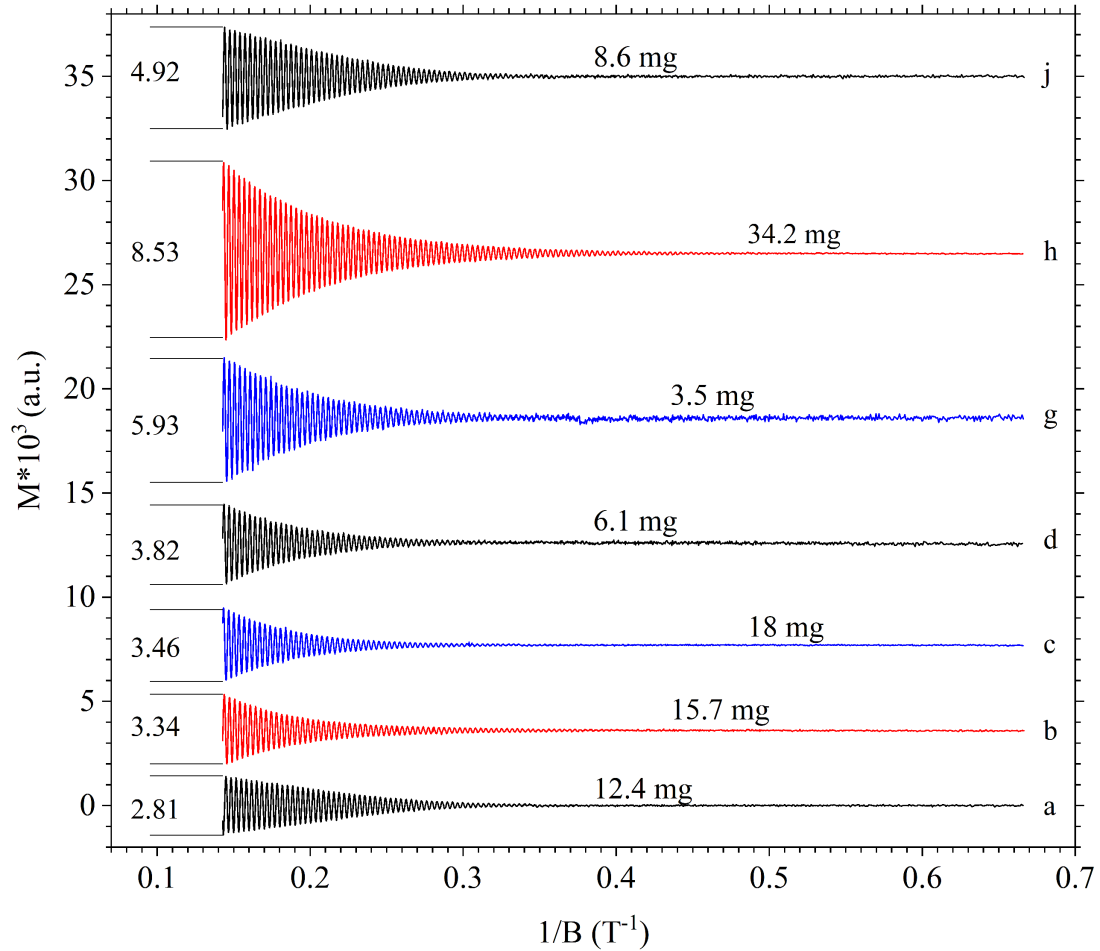


Abbildung 107: MPMS-Messungen bei 2 K an unbehandelten Kristallen der Züchtung ASC_138 (einzige im Pd-reichen Teil des Phasendiagramms) mit ihren jeweiligen Massen vertikal zueinander verschoben. a-d entsprechen Proben aus dem Plättchenverbund, g, h und j dagegen Bulkproben aus dem Konglomerat, welches am Boden des Züchtungstiegels gefunden wurde. In diesem Fall sind alle Proben in Abb. 66 zu sehen.

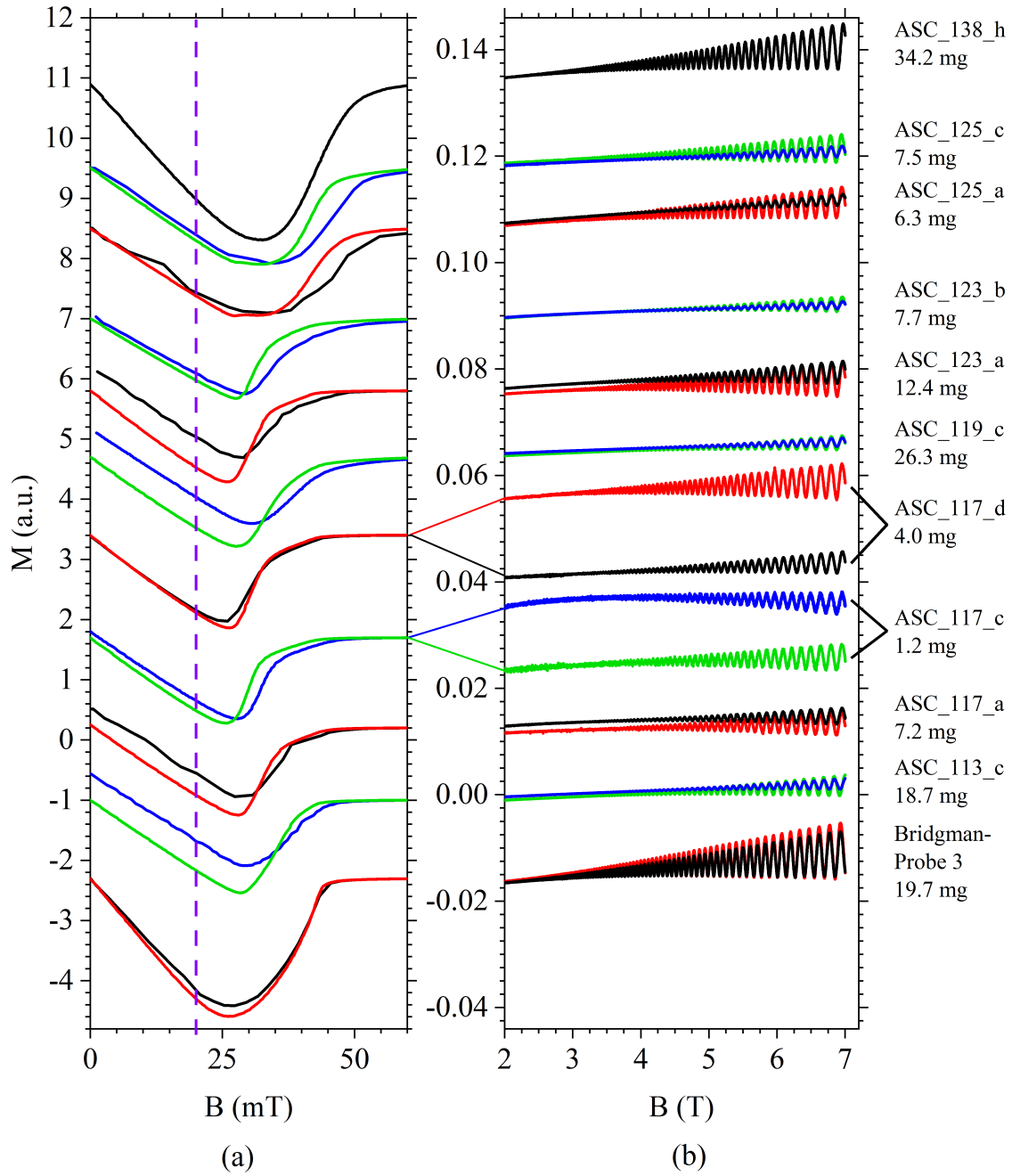


Abbildung 108: Rohdaten sämtlicher Messungen im Zuge der Erhöhung der Oszillationsamplitude durch Lagerung bei Raumtemperatur (s. Kap. 6.8). In Schwarz bzw. Blau sind die früheren Messungen abgebildet, in Rot bzw. Grün die jeweilige Wiederholung. Zusammengehörige Datensätze sind jeweils vertikal identisch verschoben. Zusätzlich ist die Messung an ASC_138_h mit abgebildet.

a) Feldbereich 0–60 mT (600 Oe). Die violette Linie markiert den Bereich bis 20 mT, welcher für den linearen Fit zur Bestimmung von χ verwendet wurde.

b) Feldbereich 2–7 T

A.9. Demagnetisierungsfaktor

Der Demagnetisierungseffekt ist ein durch die Probengeometrie bestimmtes Phänomen, hervorgerufen durch die formbedingte Feldverteilung innerhalb einer Probe und um eine Probe [109, 110]. Dieser wird quantitativ durch den Faktor N_M ausgedrückt und umfasst einen Wertebereich zwischen 0 und 1. Je größer N_M , desto stärker der Effekt [109]. Stellt man Formel 46 zu folgender Form um

$$N_M = \frac{1}{\chi^{\text{nom}}} - \frac{1}{\chi^{\text{real}}}, \quad (47)$$

so ergibt sich für $-1 \leq \chi^{\text{real}} \leq \infty$ ein Wertebereich von $-\infty \leq \chi^{\text{nom}} \leq \chi^{\text{real}}$ für die nominelle Suszeptibilität. Es gilt somit ausschließlich $\chi^{\text{nom}} \leq \chi^{\text{real}}$ ⁵⁵. Im Fall eines Supraleiters, der als idealer Diamagnet minimal einen Wert von $\chi^{\text{real}} = -1$ annehmen kann, ergeben sich somit nominell teilweise deutlich geringere Werte der Suszeptibilität. Ausschlaggebend ist hierbei primär das Verhältnis des Probenquerschnitts $\perp B$ zur Probenlänge/-dicke $\parallel B$. Grob gilt, je größer die Fläche $\perp B$ und je kleiner die Ausdehnung $\parallel B$, desto größer N_M . Im Extremfall dünner supraleitender Schichten $\perp B$, kann dies zu einer Divergenz der nominellen Suszeptibilität führen, da N_M gegen 1 und damit χ^{nom} gegen $-\infty$ geht [111]. Dagegen ginge der Effekt, d.h. N_M , im Fall eines Zylinders der Länge l mit $l \parallel B$ und $l \gg r$ gegen 0 [109].

Unter der Annahme von $\chi = 0$ sind Werte für N_M für einfache geometrische Formen wie bspw. Zylinder [112], rechtwinklige Prismen und Ellipsoide [113] tabelliert. Die Annahme von $\chi = 0$ ist hierbei für Diamagneten, Paramagneten und gesättigte Ferromagneten zulässig [112]. Des Weiteren existieren für diese und weitere Geometrien einfache Formeln, anhand derer N_M berechnet werden kann [109]. Grundvoraussetzung ist in jedem Fall jedoch die Anordnung einer Hauptachse der Probe \parallel zu B . Die N_M -Werte für die in diesem Fall gemessenen Proben (s. Tab. 35) wurden anhand der tabellierten Werte nach Chen et al. [113] ermittelt.

In Abb. 109 sind die elf Proben abgebildet, welche für den Zusammenhang von Suszeptibilität und Oszillationsamplitude gemessen wurden. Für alle Proben wurde N_M unter Annahme eines rechtwinkligen Prismas bestimmt. Im Fall von Bridgman-Probe 3 und ASC_138_h mussten die Werte daher aufgrund der unregelmäßigen Probenform gemittelt bzw. die Probenform vereinfacht angenommen werden. Aufgrund dessen sind deren Werte für N_M fehlerbehaftet, erkennbar daran, dass die Werte für χ^{real} im Fall beider Proben teilweise unter -1 liegen, obwohl -1 der mi-

⁵⁵Daher der Name „Demagnetisierungseffekt“

	$2a$	$2b$	$2c$	$c/\sqrt{(ab)}$	a/b	N_M
Bridgman-Probe 3	1.15	1	1.2	1.12	1.15	0.3333
ASC_113_c	0.8	0.3	6.2	12.66	2.67	0.026265*
ASC_117_a	0.48	0.45	3.7	7.96	1.07	0.0582*
ASC_117_c	0.48	0.05	1.63	10.52	9.6	0.03571
ASC_117_d	0.6	0.26	2.3	5.82	2.31	0.0819*
ASC_119_c	0.66	0.66	5.4	8.18	1	0.055045*
ASC_123_a	0.68	0.48	3.2	5.60	1.42	0.08698**
ASC_123_b	0.625	0.16	6.3	19.92	3.91	0.02077
ASC_125_a	0.52	0.25	4.8	13.31	2.08	0.037165*
ASC_125_c	0.63	0.33	3.1	6.8	1.91	0.0625
ASC_138_h	1.7	1	1.7	1.3	1.7	0.3226

Tabelle 35: Geometrien der Proben zum Vergleich von Supraleitung und Oszillationsamplitude. $c/\sqrt{(ab)}$ und a/b entsprechen den Parametern nach Chen et al. [113] zur Ermittlung von N_M . Die mit * gekennzeichneten Werte für N_M wurden zwischen den tabellierten Werten für $c/\sqrt{(ab)}$ gemittelt, jener mit ** für a/b . Der Faktor 2 in $2a$, $2b$ und $2c$ rührt von der Berechnung von N_M . c steht somit bspw. in diesem Fall für die halbe Probenlänge

nimal mögliche Wert ist. Bei den restlichen Proben handelt es sich um geschliffene Proben aus der Pd-armen Seite (stabförmig), weshalb diese gut mit einem idealen, rechtwinkligen Prisma übereinstimmen. Des Weiteren dominiert in deren Fall die Länge c ($\parallel B$), weshalb Abweichungen für a und b weniger ins Gewicht fallen und das Ausmaß des Demagnetisierungseffekts insgesamt geringer ist.

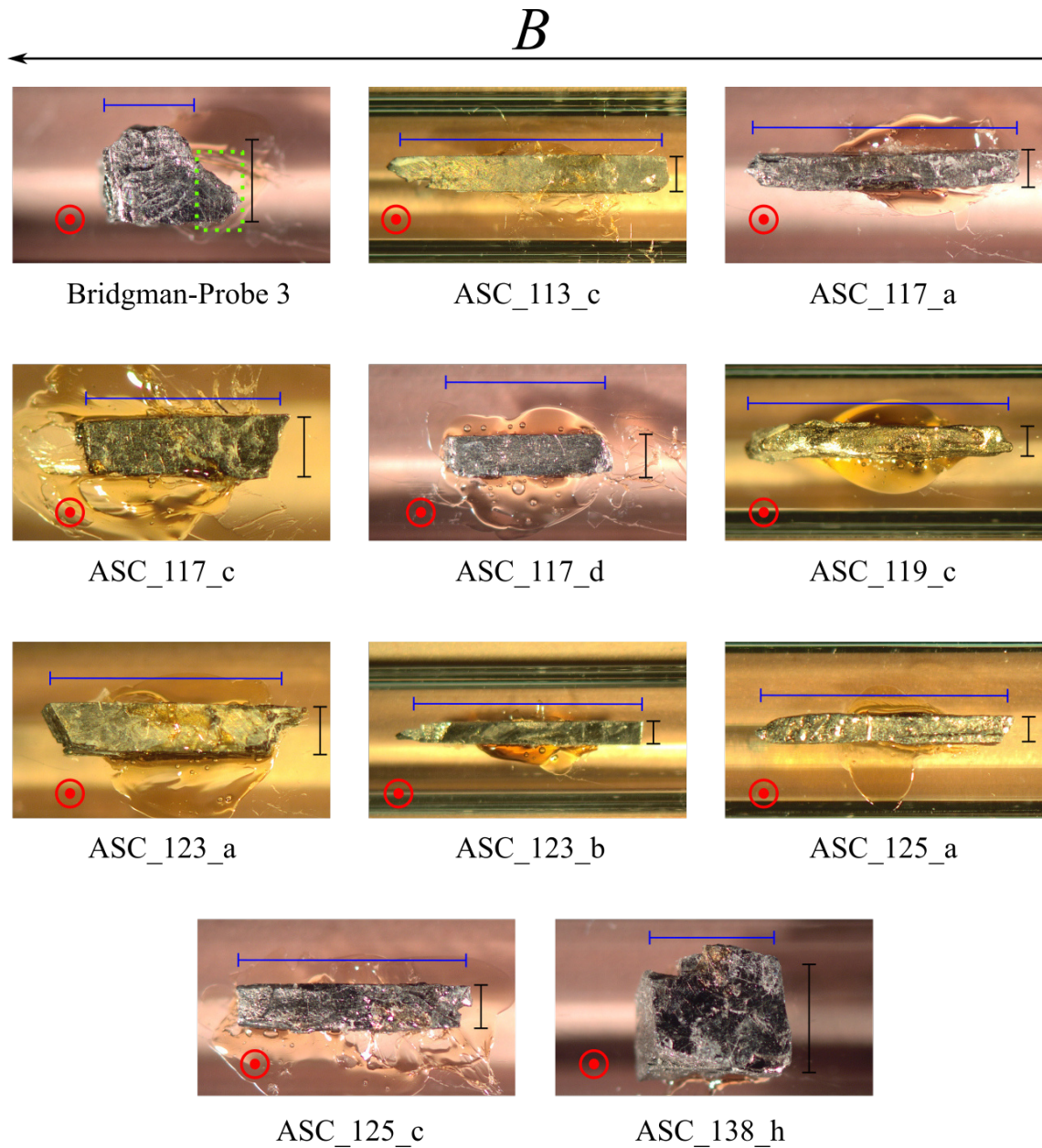


Abbildung 109: Elf Proben für den Zusammenhang von Suszeptibilität und Oszillationsamplitude. In Schwarz ist $2a$, in Rot $2b$ (senkrecht zur Bildebene) und in Blau $2c$ dargestellt. Die zugehörigen Werte sind in Tab. 35 zu sehen. Das angelegte Magnetfeld (großer Pfeil) ist dabei immer parallel zu c

Im Fall von Bridgman-Probe 3 wurde der grün markierte Teil der Einfachheit halber nicht mit einbezogen, da er nicht die gesamte Probendicke bis zur Rückseite umfasste und daher nur einen kleinen Anteil ausmachte

Literatur

- [1] H. Schneider. Diamanten im Mittelalter. Das Mittelalter, 21, 332, 2016.
- [2] A. Castellani. Gems - Notes and Extracts. London, Bell & Daldy, 1871.
- [3] W. Piersig. Die sieben Metalle der Antike: Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen, Quecksilber. GRIN, 2009.
- [4] J. Kepler. De Nive sexangula - vom sechseckigen Schnee. Hellerau-Verlag, 2005.
- [5] R. R. Subramanyam, S. Mahajan, A. Madhukar, S. Sahay, and G.S. Roonwal. Geschichte der Naturwissenschaften von der Antike bis heute. Tandem, 2010.
- [6] L. Meyer. Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Mechanik. Maruschke & Berendt, 1880.
- [7] M. Kibler. The periodic system of chemical elements: old and new developments. J. Mol. Struct. 187, 83, 1989.
- [8] S.F.A. Kettle and L. J. Norby. Really, your lattices are all primitive, Mr. Bravais! J. Chem. Educ. 70, 12, 959, 1993.
- [9] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. Phys. Rev. Lett. 53, 1951, 1984.
- [10] C. R. Friedrich. 100 Jahre Röntgenstrahlen Erster Nobelpreis für Physik. Mater. Sci. Technol. 26, 11, 598, 1995.
- [11] I. Tacke, W. Noddack, and O. Berg. Zur Auffindung der Ekamangane. Angew. Chem. 51, 1157, 1925.
- [12] T. Massalski, editor. Binary Alloy Phase Diagrams Volume 1. Scott, William Jr., 1996.
- [13] C. B. Carter and M.G. Norton. Ceramic Materials - Science and Engineering. Springer, 2007.
- [14] J.N. Lalena, Cleary D.A., E.E. Carpenter, and N.F. Dean. Inorganic Materials - Synthesis and Fabrication. Wiley, 2008.

-
- [15] J. Evers, C. Herzog, L. Möckl, C. von Plotho, P. Stallhofer, and R. Staudigl. 100 Jahre Einkristallzucht aus der Schmelze. ChiuZ 50, 410, 2016.
- [16] V.D. Grigorieva, V.S. Shlegel, N.V. Ivannikova, T.B. Bekker, A.P. Yelisseyev, and A.B. Kuznetsov. Na₂Mo₂O₇ scintillating crystals: Growth, morphology and optical properties. J. Cryst. Growth 507, 31, 2019.
- [17] S. Choi, Manni S., Singleton J., Topping C. V., Lancaster T., Blundell S. J., Adroja D. T., V. Zapf, Gegenwart P., and R. Coldea. Spin dynamics and field-induced magnetic phase transition in the honeycomb Kitaev magnet α -Li₂IrO₃. Phys. Rev. B (99), 054426, 2019.
- [18] L. Reimer. Scanning Electron Microscopy. Springer, 1998.
- [19] S. Ebnesajjad and C. Ebnesajjad. Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding. William Andrew Publishing, 2006.
- [20] A. Ritscher, C. Schmetterer, and H. Ipser. Pressure dependence of the tin-phosphorus phase diagramm. Monatsh. Chem. 143, 1593, 2012.
- [21] R. Elliott. Eutectic Solidification Processing. Elsevier, 1983.
- [22] H. Fredriksson and U. Åkerlind. Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys. Wiley, 2012.
- [23] E. Meister. Grundpraktikum Physikalische Chemie - Theorie und Experimente. Hochschulverlag AG ETH Zürich, 2012.
- [24] W. J. Boettinger, U.R. Kattner, K.-W. Moon, and J.H. Perepezko. DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing. Elsevier, 2006.
- [25] E. Bickel. Die Metallischen Werkstoffe des Maschinenbaues. Springer, 1961.
- [26] C. Broeckmann and P. Beiss. Werkstoffkunde I, Mainz Verlag, Aachen, 252, 2014.
- [27] W. Jeitschko and A. Lang. Two new phases in the system cobalt-tin: the crystal structures of α - and β -CoSn₃. Z. Metallkd. 759, 1996.
- [28] G. Wedler and H.-J. Freund. Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Wiley, 2012.

- [29] H. Föll. Einführung in die Materialwissenschaft I, 2019.
- [30] U. Zwicker. Titan und Titanlegierungen. Springer, 1974.
- [31] Helmut Mehrer. Diffusion in solids. Springer, 1961.
- [32] N. B. Bhat. Solute diffusion in liquid metals, 1973. National Aeronautics and Space Administration, 1973.
- [33] D. Elwell and H. J. Scheel. Crystal Growth from High-Temperature Solutions. Academic Press London/NY/San Francisco, 1975.
- [34] J. Ulrich and T. Stelzer. Melt Crystallization. Handbook of Industrial Crystallization, Ch. 9, 2019.
- [35] D. Chareev, E. Osadchii, T. Kuzmicheva, J.-Y. Lin, S. Kuzmichev, O. Volkova, and A. Vasiliev. Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe_{1-x} superconductors. Cryst. Eng. Comm. 15, 1989, 2013.
- [36] M.G. Kanatzidis, R. Pöttgen, and W. Jeitschko. The Metal Flux: A Preparative Tool for the Exploration of Intermetallic Compounds. Angew. Chem. Int. Ed., 6996, 2005.
- [37] R.G. Lerner and G.L. Trigg, editors. Encyclopedia of Physics. Wiley-VVH, 2005.
- [38] <https://www.hitachi-hightech.com>.
- [39] R. L. Danley. New heat flux DSC measurement technique. Thermochim. Acta 395, 201, 2002.
- [40] Thermal Analysis Linseis. Differential Thermal Analysis.
- [41] Omega. ANSI and IEC color codes for thermocouples, wire and connectors.
- [42] D. Shoenberg. Magnetic oscillations in metals. Cambridge University Press, 1984.
- [43] V. M. Danilenko, M.A. Krivoglaz, L.N. Larikov, and A.A. Smirnov. Ukrainian conference on the theory of metals and alloys. Usp. Fiz. Nauk. 70, 191, 1960.

-
- [44] A.I. Coldea, J.D. Fletcher, A. Carrington, J.G. Analytis, A.F. Bangura, J.-H. Chu, A.S. Erickson, I.R. Fisher, N.E. Hussey, and R.D. McDonald. Fermi surface of Superconducting LaFePO Determined from Quantum Oscillations. Phys. Rev. Lett. 101, 216402, 2008.
 - [45] T. Terashima, N. Kikugawa, D. Graf, S. Hirose, H.T. Uji, Y. Matsushita, H. Lin, X. Zhu, H.-H. Wen, T. Nomoto, K. Suzuki, and H. Ikeda. Accurate determination of the fermi surface of tetragonal FeS via quantum oscillation measurements and quasiparticle self-consistent GW calculations. Phys. Rev. B 99, 134501, 2019.
 - [46] N.W. Ashcroft and D.N. Mermin. Festkörperphysik. 2007.
 - [47] W.J. de Haas and P.M. van Alphen. Proc. Netherlands Roy. Acad. Sci. 33, 1106, 1930b.
 - [48] D. Shoenberg and M.Z. Uddin. The Magnetic Properties of Bismuth II - The de Haas-van Alphen Effect. Proc. R. Soc. Lond. A 156, 701, 1936.
 - [49] D. Shoenberg. The magnetic properties of bismuth - III. Further measurements on the de Haas-van Alphen effect. Proc. R. Soc. Lond. A 156, 341, 1939.
 - [50] R.B. Dingle. Some Magnetic Properties of Metals. II. The of Large Systems Influence of Collisions on the Magnetic Behaviour. Proc. R. Soc. Lond. A 211, 517, 1952.
 - [51] C.J. Palin. Amplitude of the De Haas-Van Alphen Effect in Mercury. Proc. R. Soc. Lond. A 329, 17, 1972.
 - [52] M. Boukahil. Quantum criticality and Fermisurface instabilities investigation by pressure and quantum oscillation measurements on Ce and Yb based heavy fermion compounds. PhD thesis, Universite de Grenoble, 2006.
 - [53] Rigaku. Instruction Manuals.
 - [54] H.-H. Perkampus. Encyclopedia of Spectroscopy. VHC, 1995.
 - [55] Quantum Design. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option, 1096-100, B0 edition, Februar 2011.

- [56] M. McElfresh. Fundamentals of Magnetism and magnetic Measurement featuring quantum design's magnetic property measurement. Technical report, University of Purdue, 1994.
- [57] Quantum Design. Magnetic Property Measurement System - MPMS 3 User's Manual, 1500-100, F0 edition, Februar 2016.
- [58] M Borthakur. MEG/EEG Measurement Techniques, Juni 2018.
- [59] Z. Boekelheide and C.L. Dennis. Artifacts in magnetic measurements of fluid samples. AIP Adv. 6, 085201, 2016.
- [60] R. Strietzel. Die Werkstoffkunde der Metall-Keramik Systeme. Neuer Merkur Verlag, 2005.
- [61] D. R. Lide, editor. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2005.
- [62] www.goodfellow.com.
- [63] G. Reicherter. Die Härteprüfung nach Brinell, Rockwell, Vickers. Springer, 1958.
- [64] Cotronics Resbond 903HP. Technical report, POLYTEC PT GMBH, 2010.
- [65] S. Watanabe, S. Nogamia, S. Reiser, M. Rieth, S. Sickinger, S. Baumgaertner, T. Miyazawa, and A. Hasegawa. Tensile and impact properties of tungsten-rhenium alloy for plasma-facing components in fusion reactor. Fusion Eng. Des. 148, 111323, 2019.
- [66] H.-J. Bargel and G. Schulze. Werkstoffkunde. Springer, 2008.
- [67] E. M. Savitskii, M. A. Tylkina, S. I. Ipatova, and E. I. Pavlova. Properties of tungsten-rhenium alloys. Metallovedenie i Term. Obrabotka, 9, 20, 1960.
- [68] C. Ren, Z.Z. Fang, M. Koopman, B Butler, J. Paramore, and S. Middlemas. Methods for improving ductility of tungsten - a review. Int. J. Refract. Met. H. 75, 170, 2018.
- [69] Koaxialkabel RG 58 C/U. Technical report, Klaus Faber AG, 2020.
- [70] R.C. Sharma, T.L. Ngai, and Y.A. Chang. The In-Sb (Indium-Antimony) system. Bull APD 10, 6, 1989.

-
- [71] P.C. Canfield, T. Kong, U.S. Kaluarachchi, and N. H. Jo. Use of frit-disc crucibles for routine and exploratory solution growth of single crystalline samples. Philos. Mag., 96, 84, 2016.
- [72] J. Brasier and W. Hume-Rothery. The equilibrium phase diagram of bismuth-palladium. JLCM 157, Vol. 1, 1959.
- [73] P. Siebe. Die Legierungen Mangan-Wismuth, Mangan-Zink und Mangan-Silber. Z. Anorg. Allg. Chem. 108, 161, 1919.
- [74] G. Voss. The Nickel-Bismuth system. Z. Anorg. Allg. Chem. 57, 52, 1908.
- [75] J.R. Knight and D.W. Rhys. The Systems Palladium-Indium and Palladium-Tin. JLCM 1 292, 1959.
- [76] S.E.R. Hiscocks and W. Hume-Rothery. The equilibrium diagram of the system Gold-Indium. Proc. R. Soc. (London) A 282, 318, 1964.
- [77] T.S. Liu and E.A. Perreti. The Indium-Antimony system. Trans. ASM, 44, 539, 1952.
- [78] L.J. Cabri, D.C. Harris, and R.I. Gait. Michenerite (PdBiTe) redefined and froodite (PdBi_2) confirmed from the sudbury area. Can. Mineral. 11, 903, 1973.
- [79] A.A. Sher, I.N. Odin, and A.V. Novoselova. Investigation of the Phases in the Bi-Se System. Russ. J. Inorg. Chem. 31, 435, 1986.
- [80] K. Kang, L. H. Lewis, and A.R. Moodenbaugh. Crystal structure and magnetic properties of MnBi-Bi nanocomposite. J. Appl. Phys. 97, 10K302, 2005.
- [81] M. Ruck and T. Söhnle. Transmissionsoptimierte Einkristallstrukturbestimmung und elektronische Struktur von Bi_3Ni . Z. Naturforsch. 61, 785, 2006.
- [82] Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 5394 73., 1955.
- [83] M. Wolcyrz, R. Kubiak, and S. Maciejewski. X-Ray investigation of thermal expansion and atomic thermal vibrations of Tin, Indium and their alloys. Phys. Status Solidi B 107, 245, 1981.
- [84] E. Zintl, A. Harder, and W. Haucke. Legierungsphasen mit Fluoritstruktur. Z. Phys. Chem. (B) 35, 354, 1937.

- [85] M.V. Rudometkina, Y.D. Seropegin, Gribov A.V., and Gusei L.S. Phase equilibria in the Ti-Nb-Ge system at 1170 K. J. Less Common MET. 239, 1989.
- [86] R. W. Bittner, C. Colinet, J.-C. Tedenac, and K. W. Richter. Revision of the Ge-Ti Phase Diagram and Structural Stability of the new Phase Ge_4Ti_5 . J. Alloys Compd. 577, 211, 2013.
- [87] D. Liu, H. Yan, X. Yuan, Y. Chung, Y. Du, H. Xu, L. Liu, and P. Nash. Thermodynamic modeling of the Ge-Ti system supported by key experiment. Thermochim. Acta 521, 148, 2011.
- [88] K.H.J. Buschow. Phase relations and intermetallic compounds in the system Neodymium-Aluminium and Gadolinium-Aluminium. J. Less Common MET. 452, 1965.
- [89] Y.C. Bhatt and K. Schubert. Kristallstruktur von PdBi . J. Less Common Met. 64, P17, 1979.
- [90] J. Bhanu, A. Thamizhavel, and S. Ramakrishnan. Superconductivity in non-centrosymmetric BiPd . Phys. Rev. B 84, 064518, 2011.
- [91] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, C. Paul, E.-W. Scheidt, A. Gribov, Y. Seropegin, H. Noël, M. Sigrist, and P. Rogl. Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric CePt_3Si . Phys. Rev. Lett. 92, 027003, 2004.
- [92] E. Bauer and M. Sigrist. Non-Centrosymmetric Superconductors. Springer, 2012.
- [93] G.L. Stewart. Unconventional superconductivity. Adv. Phys. 66, No. 2, 75, 2017.
- [94] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer. Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu_2Si_2 . Phys. Rev. Lett. 43, 1892, 1979.
- [95] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. Nature 394, 39, 1986.

-
- [96] M.A Khan, D. E. Graf, I. Vekhter, D. A. Browne, J.F. DiTusa, W. A. Phelan, and D. P. Young. Quantum oscillations and a nontrivial Berry phase in the noncentrosymmetric topological superconductor candidate BiPd. Phys. Rev. B 99, 020507(R), 2019.
 - [97] Leijnse M. and K. Flensberg. Introduction to topological superconductivity and Majorana fermions. Semicond. Sci. Technol. 27, 124003, 2012.
 - [98] R. Jha, R. Goyal, P. Neha, V.K. Maurya, A. K. Srivastava, A. Gupta, S. Patnaik, and V. P. S. Awana. Weak ferromagnetism in a noncentrosymmetric BiPd 4 K superconductor. Supercond. Sci. Technol. 29, 025008, 2016.
 - [99] M. Kannan, S. Arumugam, R. Thiyagarajan, G. Kalaiselvan, K. Manikandan, P. Neha, and S. Patnaik. Hydrostatic Pressure Effect on the Pinning Mechanism of α -BiPd Noncentrosymmetric Superconductors. Phys. Status Solidi RRL, 1900344, 2019.
 - [100] J. Srinivasan R. and, Bhanu and A. Thamizhavel. α -BiPd: a clean noncentrosymmetric superconductor. Philos. Mag. 97, 3460, 2017.
 - [101] J. Klotz, T.A. Butcher, T. Förster, J. Hornung, I. Sheikin, P. Wisniewski, A. Jesche, J. Wosnitza, and D. Kaczorowski. Fermi surface investigation of the noncentrosymmetric superconductor α -PdBi. Phys. Rev. B 101, 235139, 2020.
 - [102] A. Yaresko, A. P. Schnyder, C.-M. Benia, H. M. Yim, G. Levy, A. Damascelli, C. R. Ast, D. C. Peets, and P. Wahl. Correct Brillouin zone and electronic structure of BiPd. Phys. Rev. B 97, 075108, 2018.
 - [103] P.J.T.L. Oberndorff, M.G.A. van Vinken, A.A. Kodentsov, and F.J.J. van Loo. Solid state diffusion in the Bi-Pd System. Trans Tech Publications 194, 1551, 2001.
 - [104] V. Tkáč, A. Orendáčová, E. Čížmár, M. Orendáč, S. Zvyagin, A.G. Anders, V. Pavlík, and A. Feher. Experimental study of magnetic anisotropy in a layered CsNd(MoO₄)₂. Phys. Rev. B 332809, 1986.
 - [105] K. Dash and G. S. Tripathi. Theory of magnetization of p-type Sn_{1-x}Gd_xTe: Contributions from local moments, lattice diamagnetism and carriers. J. Magn. Magn. Mater. 324, 602, 2012.

- [106] Y. Zhan, J. Ma, G. Zhang, Z. Hu, and C. Li. Phase equilibria of Gd-Sn-Te system at Te rich corner. J. Alloys Compd. 475, 281, 2009.
- [107] H. Aoki and K. Ogawa. Anisotropy of Dingle temperatures in magnesium. Phys. Rev. B 332809, 1986.
- [108] N. N. Zhuravlev. Structure of Superconductors X - Thermal, Microscopic and X-ray Investigation of the Bismut-Palladium-System. JETP (U.S.S.R.) 32, 1305, 1957.
- [109] R. Prozorov and V.G. Kogan. Effective Demagnetizing Factors of Diamagnetic Samples of Various Shapes. Phys. Rev. Appl. 10, 014030, 2018.
- [110] T. Taniguchi. An analytical computation of magnetic field generated from a cylinder ferromagnet. J. Magn. Magn. Mater. 452, 464, 2017.
- [111] H. Stalzer, A. Cosceev, C. Sürgers, and H. v. Löhneysen. Field-screening properties of proximity-coupled Nb/Ag double layers. Europhys. Lett., 76, 121, 2006.
- [112] D.X. Chen, J.A. Brug, and R. B. Goldfarb. Demagnetizing Factors for Cylinders. IEEE Trans. Magn. 21-4, 3601, 1991.
- [113] D. X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez. Demagnetizing Factors of Rectangular Prisms and Ellipsoids. IEEE Trans. Magn. 38-4, 1742, 2002.